

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard BLANDENET

Ingénieur I.N.S.A. - Licencié ès-Sciences

Première Thèse

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE QUELQUES SOLIDES POREUX
EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME SUPPORT
DANS L'ANALYSE DES SOLUTES POLAIRES
PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ - LIQUIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Octobre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

J. ROBIN

P. CHOVIN

}
Examineurs

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard BLANDENET

Ingénieur I.N.S.A. - Licencié ès-Sciences

Première Thèse

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE QUELQUES SOLIDES POREUX
EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME SUPPORT
DANS L'ANALYSE DES SOLUTES POLAIRES
PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ - LIQUIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Octobre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE
C. EYRAUD
J. ROBIN
P. CHOVIN

Président

Examinateurs



Université de Lyon - Faculté des Sciences

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale

MM. DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET	
-----------	--

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.	
----------	--

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

En Témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance.

A Monsieur J. ROBIN

Maître de Conférences

à

L' INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES
de LYON

En Témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

Avant - Propos

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Industrielle de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon sous la direction de Monsieur J. ROBIN, Maître de Conférences.

Nous tenons à exprimer à Monsieur ROBIN notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Que Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département Chimie de l'I. N. S. A. , veuille bien que nous lui exprimions notre profonde reconnaissance pour avoir suivi la progression de notre travail et pour avoir accepté de présider notre jury.

Nous associons à ces remerciements Monsieur le Professeur Charles FYRAUD, Directeur du Département Mécanique de l'I. N. S. A. , pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Qu'il nous soit permis d'exprimer tout spécialement notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur CHOVIN, Directeur du Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police, ex-président de la Commission de Chromatographie en phase gazeuse du G. A. M. S. , pour avoir bien voulu s'intéresser à nos recherches.

Ce travail a été rendu possible grâce à une bourse de thèse de la Société d'Electrochimie - UGINE. Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Monsieur J. LAMBERTON, Directeur des Services Centraux de Recherches et à Monsieur C. LONG, chargé des Relations Université - Industrie de cette Société et Administrateur-Directeur Général de S E T A R A M , pour l'intérêt constant et bienveillant qu'ils ont bien voulu porter à notre travail et pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

Nous ne saurions oublier de remercier Monsieur J. SERPINET, Ingénieur chef de groupe au Centre de Recherches de Lyon de la Société d'Electrochimie -

Ugine, qui fut l'instigateur de ce travail et qui en a suivi attentivement la progression.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur G. GUIOCHON, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique d'avoir bien voulu discuter avec nous certains de nos résultats et nous faire part de suggestions fructueuses.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur P. DEWASNES, Ingénieur chef du Service Applications de S.E.T.A.R.A.M. et à Monsieur R. LANTHEAUME, Ingénieur à la Société D.A.M. pour les nombreux et amicaux services qu'ils nous ont rendus.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre profonde amitié.

I - Introduction

En 1952, JAMES et MARTIN (1) publiaient les premiers résultats d'une méthode physico-chimique d'analyse qualitative et quantitative : la chromatographie gazeuse. On sait le développement qu'a connu cette méthode depuis lors, puisque plusieurs milliers de travaux ont été publiés sur ce sujet.

Le mélange à analyser, gazeux ou vaporisé, est entraîné par un gaz inerte appelé gaz vecteur. L'ensemble échantillon gaz vecteur constitue la phase mobile. La séparation des constituants du mélange est réalisée sur une colonne chromatographique. Les fractions séparées sont détectées par un dispositif physique opérant le plus couramment par mesure de la conductibilité thermique différentielle ou du courant d'ionisation produit par une flamme dans le cas des composés organiques. Le signal de sortie du détecteur est enregistré en fonction du temps. La nature de chaque fraction est caractérisée par la position du pic dont la surface est proportionnelle à la quantité injectée.

La colonne de séparation peut se présenter sous des formes très différentes : on a vu apparaître successivement à côté de la colonne remplie classique de JAMES et MARTIN, les colonnes à billes de verre puis les colonnes capillaires ou colonnes tubulaires vides de GOLAY.

On étudie actuellement d'autres types de colonnes intermédiaires entre les colonnes remplies classiques et les colonnes tubulaires vides, dont I. HALASZ (2) donne une classification.

Nous avons limité notre étude aux colonnes remplies classiques qui sont de loin les plus employées.

Dans ce type de colonnes, le remplissage est constitué soit d'un adsorbant solide dans le cas de la chromatographie d'adsorption ou "gaz solide", soit d'un liquide (phase stationnaire) de très faible tension de vapeur à la température de travail, réparti à la surface des grains d'un support supposé inerte dans le cas de la chromatographie gaz liquide.

En chromatographie gaz-liquide idéale le support supposé inerte ne participe pas au processus chromatographique. En fait, il est souvent rendu res-

ponsable notamment de la traînée des pics d'élution (3) qui s'observe en particulier avec des composés tels que les alcools ou les amines.

Devant cette influence, théoriquement nulle mais pratiquement capitale dans beaucoup d'analyses, il nous est apparu nécessaire d'effectuer une étude approfondie des supports solides de chromatographie gaz-liquide en utilisant ces derniers composés comme produits tests.

D'une manière générale, le tassement des colonnes exige du support des qualités de résistance mécanique à l'attrition aussi bien qu'à la déformation. Par ailleurs pour qu'il puisse être imprégné de phase stationnaire, il doit présenter un certain volume poreux. Une étude physico-chimique préliminaire effectuée sur des supports commerciaux nous a déjà permis de mettre en relief l'importance d'une faible surface par unité de volume (4) en vue de l'application à l'analyse des mélanges d'alcools ou d'amines.

Partant de cette hypothèse de travail nous avons essayé d'approfondir les phénomènes qui se manifestent et de généraliser cette étude à des supports de différentes natures chimiques et dont les propriétés texturales ont été modifiées.

Après un rappel des quelques notions théoriques que nous faisons intervenir dans ce travail (chapitre II), nous faisons le point des connaissances actuelles concernant les interactions en chromatographie gaz-liquide (chapitre III), puis nous indiquons très brièvement nos techniques expérimentales (chapitre IV).

Nous étudions alors les modifications des supports siliceux (chapitre V) avant d'envisager l'emploi de matériaux comme l'alumine (chapitre VI) ou le graphite (chapitre VII). Nous terminons par une discussion d'ensemble de nos résultats (chapitre VIII).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A. T. JAMES et A. J. P. MARTIN
Biochemical Journal, 50, (1952), 679.
- (2) - I. HALASZ
Conférence à l'Ecole Polytechnique, non publiée (Mai 1964).
- (3) - R. STASZEWSKI et J. JANAK
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 27, (1962), 532.
- (4) - G. BLANDENET et J. P. ROBIN
J. of Gas Chromatography, 2, (1964), 225.

II - Rappel de quelques notions théoriques relatives à la chromatographie en phase gazeuse

1 - DEFINITION DES GRANDEURS DE RETENTION :

La grandeur directement exploitable sur l'enregistrement d'une expérience de chromatographie gazeuse est la distance d_R entre le point correspondant à l'injection et le sommet du pic indiquant le passage du maximum de concentration d'un soluté dans le détecteur. (fig.II.1)

La connaissance de la vitesse de déroulement du papier U_ϵ de l'enregistreur et celle du débit du gaz vecteur D_S à la sortie de la colonne permet de transformer la distance précédente en un volume de gaz vecteur V_R appelé volume de rétention.

$$V_R = D_S \frac{d_R}{U_\epsilon}$$

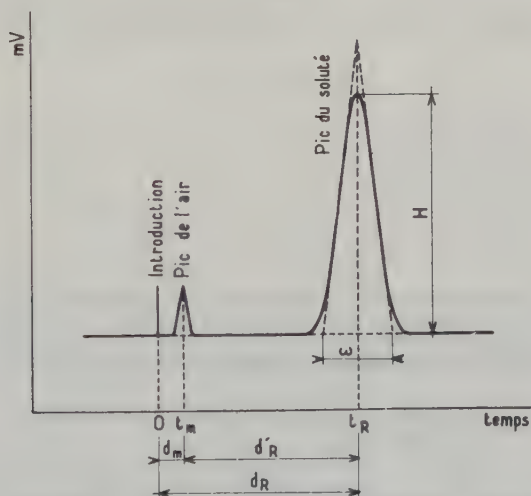


Figure II.1 - Chromatogramme-type

Ceci suppose que l'introduction du soluté se fait rigoureusement à l'entrée de la colonne et sa détection à la sortie exacte de celle-ci. En fait, il faut tenir compte d'un certain volume mort qui comprend outre le volume de la phase gazeuse et des canalisations, celui du détecteur et de la chambre d'injection. Ce volume mort est mesuré aisément en chromatographie gaz-liquide par le volume de rétention de l'air V_m , l'air ne subissant aucune rétention par la phase stationnaire.

On établit ainsi un "volume de rétention réduit" : V_R'

$$V_R' = V_R - V_m = D_S \frac{(d_R - d_m)}{U_e} = \frac{D_S d_R'}{U_e}$$

Le volume de rétention réduit suppose constante la vitesse linéaire U_m du gaz porteur alors qu'en fait la colonne constitue une perte de charge qui crée un gradient de pression donc rend la vitesse variable.

Considérons la colonne dans son ensemble : JAMES et MARTIN (1) ont fait intervenir un facteur de correction j :

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(P_e / P_s)^2 - 1}{(P_e / P_s)^3 - 1}$$

P_e et P_s étant les pressions d'entrée et de sortie de la colonne exprimées en bars.

En introduisant ce terme j on obtient le volume de rétention limite V_R° :

$$V_R^\circ = j V_R$$

et le volume de rétention absolu ou volume de rétention réduit limite noté $(V_R^\circ)'$ ou plus simplement V_N :

$$(V_R^\circ)' = V_N = V_R^\circ - V_m = j D_S \left(\frac{d_R - d_m}{U_e} \right)$$

Le volume de rétention absolu dépend de deux variables qui sont la quantité de phase fixe et la température. Pour s'en affranchir, on a défini une nouvelle grandeur de rétention : le volume de rétention spécifique à 0° C.

$$V_g = \frac{V_N}{m_f} \times \frac{273}{T_C}$$

où m_f est la masse de phase stationnaire et T_C la température absolue de la colonne.

Le volume de rétention spécifique est donc, ramené à 0° C, le volume de gaz vecteur qui a circulé dans une colonne idéale (de volume mort nul et sans gradient de pression), renfermant un gramme de phase fixe entre l'injection de

la substance en tête de colonne et l'apparition, à la sortie de celle-ci, du maximum de concentration.

Le volume de rétention spécifique ainsi défini est une constante physique qui ne dépend en principe que du couple soluté-solvant. C'est donc la grandeur fondamentale que l'on devrait utiliser dans l'identification des solutés inconnus.

Les sources d'erreur dans sa détermination étant nombreuses, on emploie plutôt les volumes de rétention relatifs.

Le volume de rétention relatif d'un composé A par rapport à un composé B est donné par l'expression :

$$\alpha_{AB} = \frac{V_g(A)}{V_g(B)} = \frac{V_N(A)}{V_N(B)} = \frac{V_R'(A)}{V_R'(B)} = \frac{t_R'(A)}{t_R'(B)}$$

α_{AB} s'appelle aussi la volatilité relative de A par rapport à B et est égal au rapport des coefficients de partage.

2 - DEFINITION DU COEFFICIENT DE PARTAGE :

Le principe des séparations par chromatographie gaz-liquide repose sur la distribution des produits à analyser entre la phase fixe et la phase mobile. On considère généralement que les composés chimiques se dissolvent partiellement et réversiblement dans la phase fixe, de sorte qu'à l'équilibre les concentrations de chacun d'eux dans la phase fixe (C_f) et dans la phase mobile (C_m) sont liées par l'expression définissant le coefficient de partage K :

$$K = \frac{C_f}{C_m}$$

La théorie classique de la chromatographie en phase gazeuse relie le volume de rétention absolu d'un composé analysé, ou soluté A, à son coefficient de partage K_A dans la phase fixe 1 :

$$(V_R^\circ)'_A = K_A V_1 \quad (1)$$

V_1 étant le volume de la phase fixe dans les conditions de travail de la colonne.

Pour deux solutés A et B nous avons :

$$\frac{(V_R^\circ)'(A)}{(V_R^\circ)'(B)} = \frac{K_A}{K_B} = \alpha_{AB}$$

α_{AB} étant le volume de rétention relatif du composé A par rapport au composé B.

Les coefficients de partage qui expriment l'importance des échanges entre les deux phases, permettent donc de caractériser l'ordre de sortie des solutés.

La séparation dépend ainsi des forces que les molécules de la phase fixe exercent sur les molécules de solutés.

3 - ELEMENTS DE THEORIE :

Il est possible de rendre compte des phénomènes par deux théories, l'une dite "théorie des plateaux", par analogie avec la distillation, l'autre dite "théorie cinétique".

- 3.1 - Théorie des plateaux :

La notion de plateaux théoriques a d'abord été introduite dans l'étude des colonnes de distillation par PETERS (2). Ce sont MARTIN et SYNGE (3) qui appliquèrent les premiers cette notion à la chromatographie en phase gazeuse.

La théorie des plateaux suppose la longueur de la colonne divisée en un grand nombre de couches adjacentes dont l'épaisseur est telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue. Cette épaisseur supposée constante tout le long de la colonne, s'appelle "hauteur équivalente à un plateau théorique" (H.E.P.T.) que l'on désigne par h dans la terminologie en vigueur.

Pour développer cette théorie MARTIN et SYNGE ont fait quelques hypothèses essentielles, en particulier : l'isotherme de distribution est linéaire et le coefficient de partage d'un soluté n'est pas affecté par la présence d'autres solutés. Le pic d'élution obtenu avec un détecteur différentiel est alors une courbe de Gauss.

Ils en tirent une expression du nombre de plateaux théoriques de la colonne :

$$r = \left(\frac{d_R}{\sigma} \right)^2$$

d_R est la distance de rétention du soluté comptée à partir de l'introduction, σ étant la demi-largeur du pic aux points d'inflexion ou écart-type.

Une seconde expression présente un avantage pratique sur la précédente

$$r = 16 \left(\frac{d_R}{4\sigma} \right)^2 = 16 \left(\frac{d_R}{\omega} \right)^2 \quad \text{car } 4\sigma = \omega \text{ représente la distance entre}$$

les points d'intersection des tangentes aux points d'inflexion avec la ligne de base. Mais la détermination précise de σ ou ω n'est pas commode, aussi a-t-on proposé de calculer r en tenant compte de la largeur du pic d'élution à mi-hauteur ($l_{1/2}$) et de la propriété de la courbe de Gauss :

$$l_{1/2} = 2,355 \sigma \quad \text{d'où} \quad r = 5,54 \left(\frac{d_R}{l_{1/2}} \right)^2$$

- 3.2 - Limites de validité de la théorie des plateaux :

L'isotherme de distribution d'un soluté entre la phase fixe et la phase mobile n'est pas toujours linéaire comme le suppose la théorie des plateaux.

Le coefficient de partage K entre ces deux phases peut être soit indépendant de la concentration du corps dissous (solution idéale : fig. II-2 courbe A), soit variable avec cette concentration.

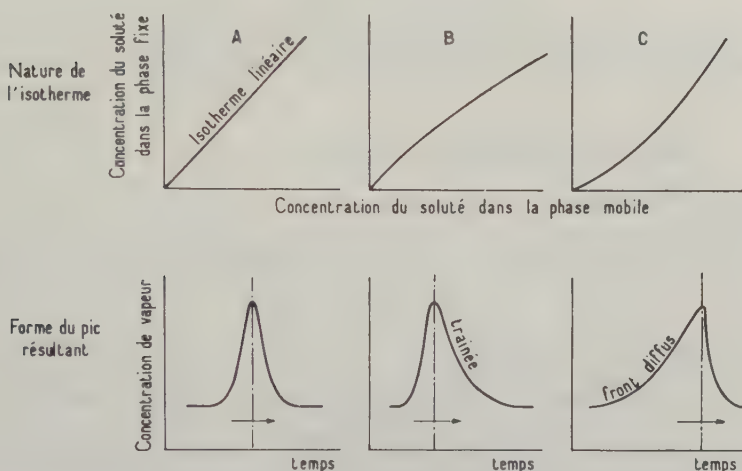


Figure II.2 - Influence de la nature des isothermes d'adsorption ou de distribution sur la forme des pics

Pour des déviations positives par rapport à la loi de HENRY, le coefficient de partage croît avec la concentration (Courbe C). Le maximum du pic a un temps de rétention plus long et est retardé par rapport aux bords où la concentration est plus faible. Les pics offrent ainsi un front diffus et une descente rapide.

Pour des déviations négatives par rapport à la loi de HENRY, il se produit l'inverse, les pics ont un front net et traînent pendant la descente (Courbe B).

D'autre part la largeur des pics doit être indépendante de la quantité d'échantillon injectée pourvu que la colonne ne soit pas surchargée. En fait, cette quantité est souvent trop grande ce qui contribue à l'élargissement des pics.

La théorie des plateaux donne un moyen rapide et simple d'évaluer l'efficacité d'une colonne, mais ne permet pas de relier cette efficacité aux divers paramètres opératoires. C'est pourquoi nous nous en servons en première approximation. Mais il convient d'étudier une théorie plus proche de la réalité.

- 3.3 - Théorie cinétique :

Divers auteurs parmi lesquels GLUECKAUF (4), BOYD, MYERS et

ADAMSON (5), puis VAN DEEMTER, ZUYDERWEG et KLINKENBERG (6) ont introduit des notions de diffusion en phase mobile et en phase fixe, de diamètre de grains et d'épaisseur de phase fixe afin d'obtenir une théorie où interviennent les paramètres physiques.

Ces auteurs aboutissent à des expressions assez complexes permettant le calcul de la H.E.P.T.

La formule la plus classique, connue sous le nom d'équation de VAN DEEMTER s'écrit sous sa forme simplifiée :

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu$$

dont la représentation graphique est donnée par la figure II.3.

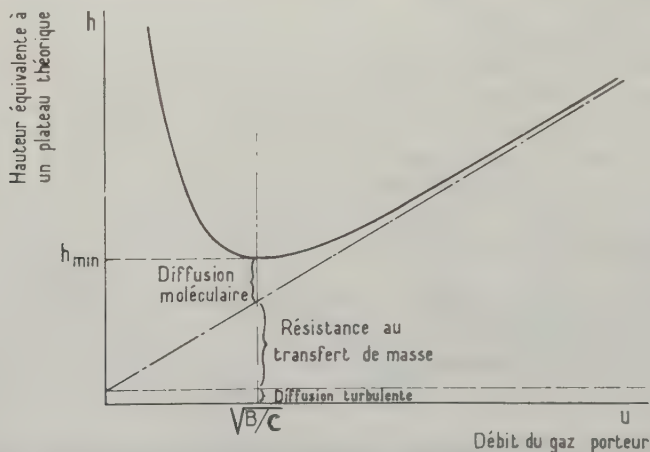


Figure II.3 - Courbe représentative de l'équation de Van Deemter.

Le minimum de l'hyperbole est donné par l'expression : $h_{\min} = A + 2\sqrt{B.C}$

La vitesse optimale du gaz vecteur correspondant à $h_{\min}$ étant : $u_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{B}{C}}$

Il est souhaitable de se placer au voisinage du minimum de la courbe pour obtenir le plus grand nombre de plateaux théoriques.

Il faut donc que chacun des trois termes soit aussi faible que possible.

- 3.3.1) $A = 2\lambda d_p$ (cm) représente la diffusion turbulente.

Ce terme varie comme le diamètre moyen d_p des grains du support, qui ne doit pourtant pas être trop faible afin de ne pas accroître la perte de charge. De plus la granulométrie doit être très resserrée pour ne pas augmenter λ , coefficient sans dimension, caractéristique des irrégularités du remplissage.

- 3.3.2) $B = 2 \alpha D_m$ ($\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) représente la diffusion moléculaire.

α étant un facteur de correction (< 1) tenant compte de la sinuosité des chemins offerts à la phase mobile, D_m le coefficient de diffusion en phase mobile.

Le coefficient α s'explique par le fait que le milieu gazeux où a lieu la diffusion, n'est pas homogène et que les grains de remplissage ralentissent le phénomène. Il en résulte pour les colonnes mal remplies un accroissement de α .

Il ne semble pas que l'on puisse envisager de jouer sur B sauf en prenant un gaz vecteur lourd (argon), qui a le désavantage d'être défavorable au terme C . Signalons de plus la possibilité d'élever simultanément P_e et P_g , c'est-à-dire de faire travailler la colonne sous pression élevée, d'où une diminution de la diffusion moléculaire, D_m .

- 3.3.3) G (sec) traduit la résistance au transfert de masse.

Il semble actuellement admis de considérer à côté de la résistance au transfert de masse en phase liquide (facteur C_l), la résistance au transfert de masse en phase gazeuse (facteur C_g). Ces contributions sont additives de sorte que :

$$C = C_l + C_g$$

Les deux termes C_l et C_g seront définis au chapitre VIII.

- 3.4 - Conclusion :

L'équation de Van Deemter est sans aucun doute imparfaite, mais on admet généralement qu'elle convient dans les cas où l'on opère avec de faibles vitesses du gaz porteur. Le terme A notamment est très controversé. L'expérience permet pourtant de vérifier ces courbes pourvu que le rapport P_e / P_g des pressions d'entrée et de sortie de la colonne ne soit pas trop différent de 1.

Dans le cas contraire, il faut tenir compte d'un facteur de correction, h n'étant pas constant tout au long de la colonne, en particulier du fait que la vitesse linéaire du gaz porteur varie en raison de la compressibilité des gaz. Il convient alors d'utiliser non la valeur de h calculée en divisant la longueur de la colonne par le nombre de plateaux obtenus pour la courbe d'élution tracée à la sortie de la colonne, mais une valeur corrigée, correspondant à celle que l'on obtiendrait si la colonne fonctionnait sans perte de charge avec une vitesse de gaz égale à la vitesse moyenne.

Terminons en remarquant que des contributions d'origine externe à la colonne peuvent avoir une certaine importance sur la H.E.P.T. Elles limitent l'efficacité que l'on peut atteindre et sont dues en particulier au volume de l'injecteur et du détecteur, ainsi qu'à la durée de l'injection. Il s'agit donc de causes instrumentales d'élargissement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - JAMES A. T. et MARTIN A. J. P.
Biochem. J. 50, (1952), 679.
- (2) - PETERS W. A.
Ind. Eng. Chem. 14, (1922), 476.
- (3) - MARTIN A. J. P. et SYNGE R. L. M.
Biochem. J. 35, (1941), 1359.
- (4) - GLUECKAUF E.
Proc. Roy. Soc. A 186, (1946) 35 - Disc. Far. Soc. 7, (1949), 12.
- (5) - BOYD G. E, MYERS L. S. Jr et ADAMSON A. W.
J. Am. Chem. Soc. 69, (1947), 2849.
- (6) - VAN DEEMTER J. J. , ZUYDERWEG F. J. , et KLINKENBERG A.
Chem. Eng. Sci. 5, (1956), 271.

III - Les interactions en chromatographie gaz-liquide

A côté des interactions normales qui sont à la base de la séparation chromatographique, il existe des interactions secondaires résultant d'effets parasites qui sont d'une part l'adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire, d'autre part les interactions des solutés et du support.

1 - ADSORPTION DES SOLUTES A LA SURFACE DU FILM DE PHASE STATIONNAIRE.

Ronald L. MARTIN (1) a montré que l'adsorption sur le support ne peut pas toujours suffire à justifier les modifications qui interviennent dans l'ordre d'élu-tion des solutés en fonction de la quantité de phase fixe. Pour en rendre compte il fait intervenir un autre phénomène, l'adsorption des solutés à la surface du film stationnaire. Il considère au lieu du volume de rétention absolu (V_R°), le volume de rétention absolu par gramme de remplissage (support + phase fixe) V_{Rg}° et ajoute un terme supplémentaire à l'équation (1) qui devient :

$$V_{Rg}^\circ = K_S V_1 + k_A a_1 \quad (2)$$

Dans cette équation V_1 est le volume de phase liquide par gramme de remplissage, k_A est une constante de proportionnalité dont la valeur dépend de la tendance qu'a le soluté à être adsorbé à la surface du liquide en question, a_1 la surface du liquide réparti sur un gramme de remplissage et K_S le coefficient de partage d'un soluté S.

Les aires a_1 sont mesurées par la méthode d'adsorption dynamique de NELSEN et EGGERTSEN (2) et l'on observe que l'aire diminue lorsque le pourcentage de phase fixe augmente.

Plus récemment Ronald MARTIN (3) a réussi à confirmer cette adsorption par une méthode indépendante faisant intervenir la tension superficielle.

Burton M. CRAIG (4) a confirmé, quant à lui, l'adsorption des esters méthyliques d'acides gras sur des phases stationnaires polyester.

Pourtant selon Ronald MARTIN lui-même, l'incidence des phénomènes d'adsorption à la surface du film de phase stationnaire est d'autant plus marquée pour un soluté donné que la phase est plus "polaire", c'est-à-dire capable d'interactions spécifiques. Au contraire, avec une phase "apolaire" telle que le squalane, il n'observe pas d'adsorption à la surface du film.

Nous proposons d'étudier les effets du support, nous nous sommes affranchis de l'adsorption de Ronald MARTIN en employant toujours le squalane comme phase stationnaire. Cette phase a de plus l'avantage de ne pas masquer les propriétés adsorbantes du support.

2 - MANIFESTATION DES INTERACTIONS SOLUTES-SUPPORTS DANS LE CAS DES SUPPORTS SILICEUX USUELS.

Les théories de la chromatographie de partage ne font pas intervenir la surface du support qui est considéré comme inerte.

En fait, divers phénomènes parasites lui sont attribuables.

- 2.1. - Traînée de certains pics : (fig. III.1)

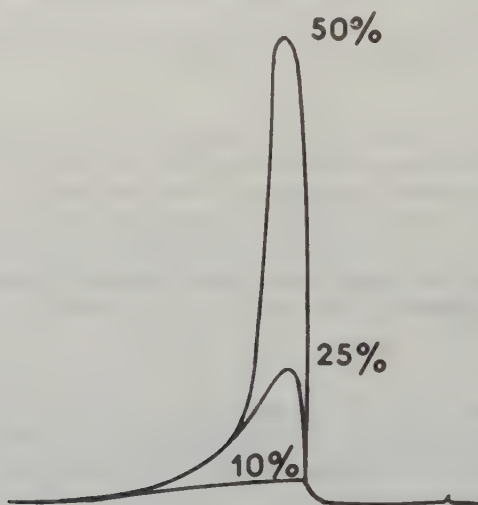


Figure III.1

C'est la manifestation la plus spectaculaire de l'interaction des solutés et du support. Nous avons montré dans une étude préalable (5) que l'importance de cette traînée dépend en particulier de la nature du support, de celle du soluté et de la quantité injectée.

Rappelons que cette traînée, qui peut aller jusqu'à rendre impossible la séparation des composés à analyser, affecte particulièrement les pics de solutés

tels que les alcools ou les amines, mais n'intervient pas pour les hydrocarbures saturés dans le cas des supports siliceux classiques imprégnés.

- 2.2 - Variation des volumes de rétention en fonction du pourcentage de phase stationnaire.

La relation $(V_R^\circ)' = K_s V_l$ implique un support totalement inerte, or FUKUDA (6) a remarqué que les volumes de rétention décroissent proportionnellement moins vite que le pourcentage de phase liquide. L'action du support est en effet d'autant plus prononcée que le pourcentage de phase liquide est plus faible.

SCHOLZ et BRANDT (18) ont étudié cet effet sur les Chromosorb P et W.

Nous avons choisi quant à nous le Sterchamol qui est un support moins inerte que les précédents (5) et qui doit donc illustrer de façon encore plus nette l'adsorption des solutés sur le support.

Cette étude effectuée avec un mélange d'hydrocarbures à l'avantage de mettre en évidence les interactions du support et des solutés dans le cas où on n'observe pas la traînée des pics.

Nous avons réalisé quatre colonnes à des pourcentages d'imprégnation allant de 0 à 30 % de squalane et fait deux séries d'expériences (Tableau III.1 et figure III.2). Dans la première, nous avons injecté 5 μ l du mélange d'hydrocarbures, le débit du gaz vecteur (hydrogène) étant de 3 l/h, la température de la colonne de 62° C. Nous avons porté sur le graphique de la figure III.2 la distance de rétention réduite d_R , qui est proportionnelle au volume de rétention réduit V_R' , et non pas le volume de rétention absolu $(V_R^\circ)'$ comme l'aurait voulu la théorie. Toutefois dans nos conditions expérimentales le facteur de correction j est peu élevé à cause de la faible perte de charge de nos colonnes. Il est de plus sensiblement constant dans nos différentes déterminations, la granulométrie du support et la géométrie des colonnes étant constantes.

Pour des imprégnations comprises entre 5 et 30 %, les volumes de rétention des solutés décroissent avec le pourcentage de phase stationnaire, sans pour cela que la décroissance soit linéaire. En effet, pour tous les solutés les droites joignant les points correspondants aux colonnes à 14 et 30 % passent par l'origine vérifiant ainsi l'équation (1) pour les fortes imprégnations. Mais, pour une imprégnation plus faible (5 %) nous constatons une déviation notable de la distance de rétention réduite par rapport à la droite théorique. Cette déviation provient du fait que la quantité de phase stationnaire est alors insuffisante pour faire écran aux interactions support-solutés. Suivant la théorie, les volumes de rétention devraient être nuls pour une imprégnation nulle, en fait, on obtient une séparation très nette. Nous constatons de plus une inversion des pics du benzène et de l'heptane : sur support imprégné, le pic du benzène sort entre l'hexane et l'heptane, alors que sur support nu le benzène sort après les hydrocarbures saturés.

En diminuant la quantité injectée (1,5 μ l) (deuxième série d'expériences) les volumes de rétention varient peu pour les hydrocarbures saturés sur colon-

VARIATION DES DISTANCES DE RETENTION
 REDUITES EN FONCTION DU POURCENTAGE
 D'IMPREGNATION - CAS DU STERCHAMOL

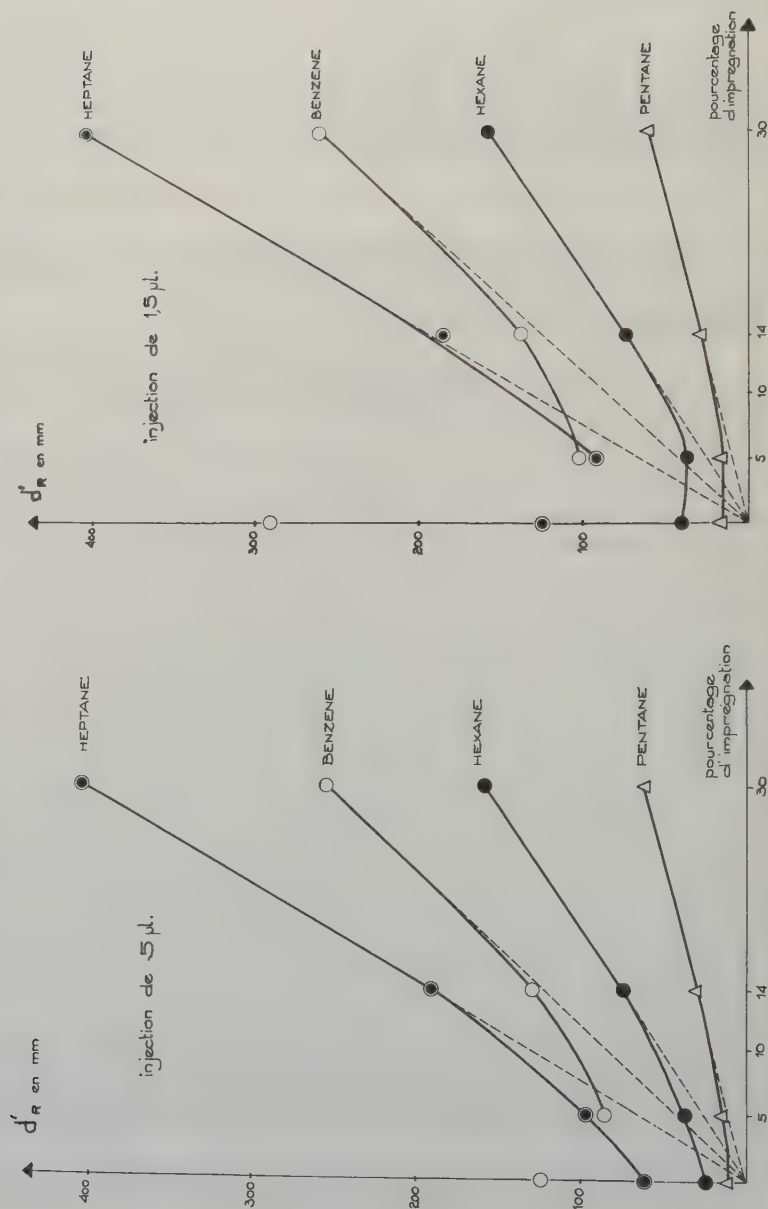


Figure III.2

nes de supports imprégnés. Sur colonnes de support nu, on constate une augmentation importante des temps de rétention : les interactions solutés-supports sont donc d'autant plus fortes que les quantités injectées sont plus faibles. De plus l'inversion observée sur l'ordre de sortie du pic du benzène se trouve renforcée dans le cas d'une injection plus faible.

La volatilité relative α mesurée dans nos expériences est donc faussée par l'interaction soluté-support et ne tend vers sa valeur normale correspondant à l'absence de telles interactions qu'aux taux élevés d'imprégnation (fig. III.3)

En conclusion la relation linéaire entre le volume de rétention réduit et la quantité de phase stationnaire n'est valable que pour un support inerte ou imprégné d'une quantité suffisante de phase stationnaire. Suivant le support employé, la nature et le taux d'imprégnation de la phase stationnaire, la nature et la quantité de soluté injecté, on constate des écarts dont l'importance est caractéristique de l'activité du support.

TABLEAU III. 1

Mise en évidence de la variation de l'adsorption avec le pourcentage d'imprégnation et la quantité injectée au moyen des volumes de rétention relatifs. -

- CAS DU STERCHAMOL

Pourcentage d'imprégnation	Quantité injectée en μ l	d' R hexane	d' R benzène	α benzène / hexane
0 %	5	25 mm	124 mm	4,96
		24	127	5,29
		20	104	5,20
		26	134	5,15
	1,5	40	300	7,50
		39	290	7,44
5 %	5	37	87	2,35
		37	84	2,27
		37	87	2,35
	1,5	37	102	2,76
		37	103	2,78
14 %	5	74	129	1,74
		74	130	1,76
	1,5	72	138	1,92
		74	142	1,92
30 %	5	158	255	1,61
		157	252	1,61
	1,5	158	259	1,64
		158	260	1,65

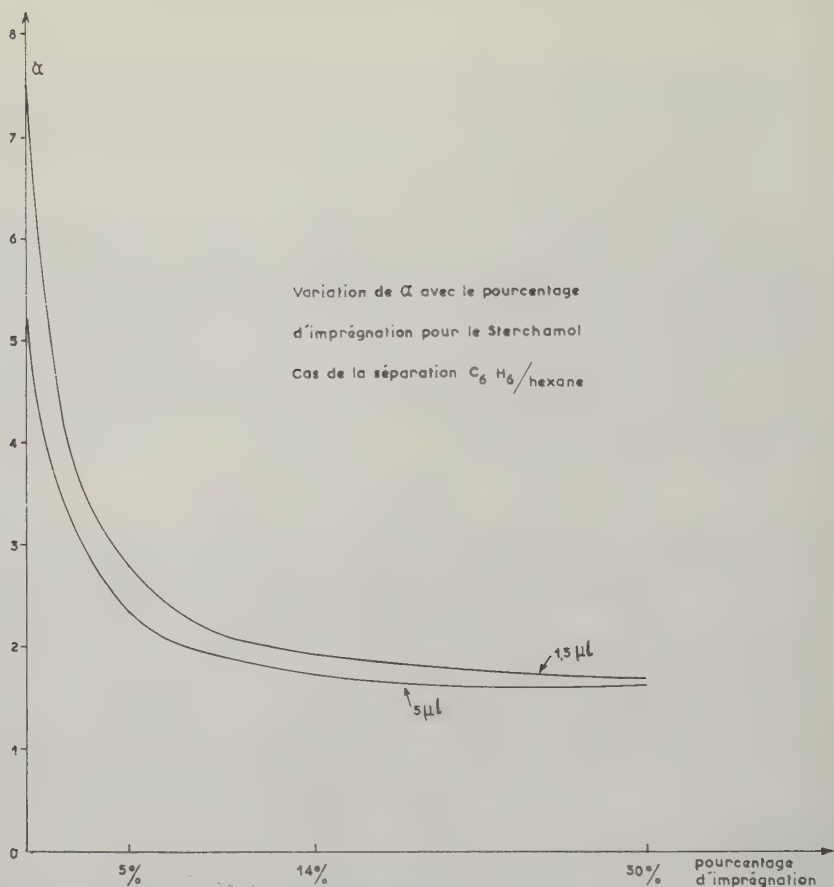


Figure III.3

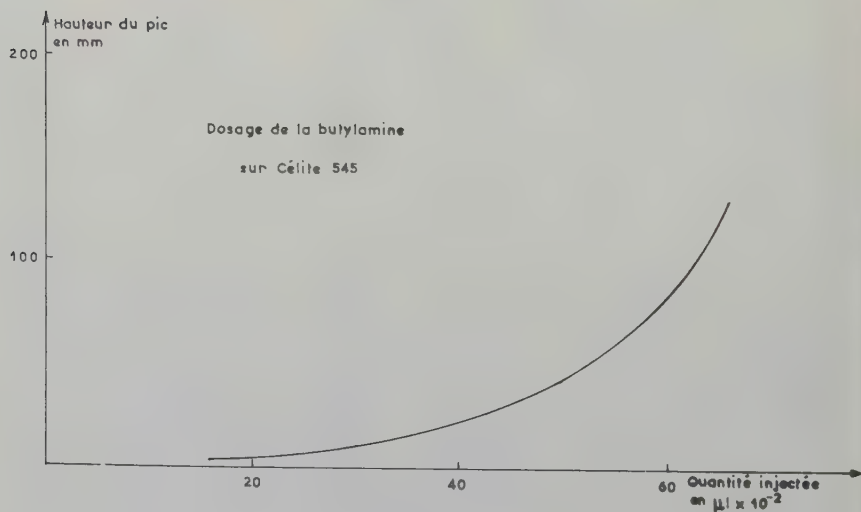


Figure III.4

- 2.3 - Anomalie quantitative :

Ainsi que le remarque J. SERPINET (23), une anomalie d'ordre quantitatif est très souvent liée à la dissymétrie des pics. En soumettant à l'analyse sans précaution particulière des échantillons de concentrations différentes en un produit comme les amines par exemple, on constate que la forme du pic chromatographique, ainsi que sa surface rapportée au gramme de corps pur varie avec la quantité absolue introduite.

Dans la formule classique reliant la masse m d'un soluté à l'aire A du pic chromatographique :

$$m = kA,$$

le coefficient de proportionnalité k varie en fonction de m , ce qui rend l'analyse impossible aux faibles concentrations.

A titre d'exemple nous donnons figure III.4, la courbe d'étalonnage de la butylamine sur Célite 545, imprégnée de squalane. Nous constatons qu'aucun signal chromatographique ne répond aux faibles injections, en dépit du fait que la Célite 545 est considérée comme un très bon support pour l'analyse des amines (5).

3 - CLASSIFICATION DES SOLUTES ET DES SUPPORTS :

- 3.1 - Nature des diverses interactions en chromatographie :

Afin de mieux comprendre le mécanisme de ces interactions nous allons tenter de préciser les différentes forces de cohésion qui peuvent se manifester entre solutés, phase stationnaire et support. Elles semblent être principalement de trois ordres.

- 3.1.1) Forces entre deux dipôles permanents A et B :

Forces d'orientation (KEESOM)

A des températures modérées, l'énergie d'interaction ϵ_k à une valeur moyenne donnée :

$$\epsilon_k = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 hT}$$

μ_1 et μ_2 sont les moments des deux dipôles; r est la distance entre les dipôles; h est la constante de BOLTZMANN.

Un cas particulier des forces d'orientation est la "liaison hydrogène": les forces mises en jeu sont alors beaucoup plus grandes que les forces de cohésion normales, bien qu'elles soient plus petites que les forces de la liaison chimique.

- 3.1.2) Forces entre un dipole permanent et un dipole induit :

Forces d'induction (DEBYE).

La valeur moyenne de cette interaction est donnée par

$$\epsilon_D = - \frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) \quad \alpha \text{ est ici la polarisabilité}$$

- 3.1.3.) Forces entre molécules ne possédant pas de dipôles :

Forces de dispersion (LONDON).

Cette interaction résulte des perturbations produites par une molécule dans les couches électroniques de l'autre.

Une valeur approchée de cette interaction est donnée par :

$$\epsilon_L = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad \begin{array}{l} I : \text{énergie d'ionisation} \\ \alpha : \text{polarisabilité} \end{array}$$

On lie souvent l'intensité de ces interactions à la notion de polarité. Ainsi on dit couramment que les interactions soluté-support sont d'autant plus fortes que la phase stationnaire est moins polaire et que le soluté est plus polaire. Inversement Ronald MARTIN indique que l'adsorption à la surface du film de phase stationnaire est d'autant plus forte que la phase fixe est plus polaire.

Il convient donc de préciser cette notion de polarité. En adoptant la définition classique du mot "polaire" : "qui a un moment dipolaire", on constate des anomalies. Ainsi, bien que le moment dipolaire soit nul tant pour les hydrocarbures saturés que pour le benzène, les interactions soluté-support sont beaucoup plus fortes avec ce dernier dans le cas des supports siliceux. Si l'on veut conserver la théorie selon laquelle plus un soluté est polaire plus l'interaction soluté-support est forte sur support siliceux, il faut adopter une définition de la polarité qui ne soit pas uniquement fondée sur le moment dipolaire permanent.

Dans ce but CASSIDY (10) appelle molécule polaire une molécule qui a des interactions d'orientation, d'induction, d'ion-dipole ou de type liaison hydrogène dues à une dissymétrie moléculaire (dans ce cas la molécule présente un moment dipolaire) ou provenant d'une liaison polaire (la molécule peut n'avoir alors aucun moment dipolaire).

Nous préférons toutefois adopter le classement plus général de KISELEV (24) qui divise les molécules en deux groupes suivant qu'elles sont ou non capables d'interactions spécifiques. Ceci permet de plus, d'avoir un classement identique pour les supports.

- 3.2 - Les solutés :

Le premier groupe comprend selon cet auteur des molécules ayant une distribution électronique symétrique ou seulement des liaisons σ . De telles molécules s'adsorbent de manière non spécifique sur n'importe quelle surface. Le second groupe comprend des molécules possédant des liaisons dans lesquelles la densité électronique est asymétrique, c'est-à-dire des chaînes contenant des

atomes d'oxygène ou d'azote avec des doublets libres d'électrons (eau, alcools, esters, ammoniacque, amines) ou des groupes chargés positivement. Les molécules possédant des liaisons π (l'azote des imines ou des nitriles par exemple, les alcènes, le benzène ...) sont aussi capables d'interactions spécifiques. Toutefois, les molécules de ce second type ne peuvent avoir des interactions spécifiques que si l'espèce avec laquelle elle réagit (le support ou la phase stationnaire dans notre cas) est d'un type convenable.

Le tableau III. 2 donne les caractéristiques principales des solutés utilisés dans ce travail.

TABLEAU III. 2

Soluté	Classification	P. M.	t _{eb} ° C sous 760 mm Hg	Moment dipolaire	
				SCHOLZ (7)	HANDBOOK (25)
Pentane n	non spécifique	72,15	36,074	0	0
Hexane n		86,17	68,740	0	0
Heptane n		100,20	98,427	0	0
Benzène	spécifique	78,11	80,100	0	0
Méthanol		32,04	64,51	1,68	1,70
Ethanol		46,07	78,32	1,70	1,69
Propanol n		60,09	97,21	1,65	1,68
Diéthylamine		73,14	55,5		0,92
Triéthylamine		101,19	89,5		0,66
Butylamine		73,14	77,8	1,40	

Signalons que KOVATS (11) propose une méthode de mesure de la "polarité" des solutés à partir des indices de rétention mesurés à 130° C. L'accroissement d'indice sur deux phases de référence polaire (P) et apolaire (A) étant d'autant plus grand que le soluté est plus polaire :

$$\Delta I_{130} = I_{130}^P - I_{130}^A$$

La détermination des indices se fait à partir des volumes de rétention et exige donc que les conditions d'imprégnation soient telles que les interactions soient pratiquement nulles.

D'autre part, la polarité d'une phase stationnaire a été d'abord chiffrée par ROHRSCHEIDER (8) puis modifiée par CHOVIN et LEBBE (9). Il s'agit de tests pratiques permettant de définir une échelle de polarité vis à vis des solutés à analyser.

Le squalane, seule phase fixe que nous utilisons est dans tous les cas, la phase de référence de polarité zéro, c'est-à-dire la phase apolaire par excellence.

- 3.3 - Le support :

De nombreuses hypothèses ont été fournies pour expliquer la non inertie des supports siliceux classiques.

D'après certains auteurs comme DINTENFASS (12) ces solides possèderaient des sites d'adsorption spécifiques d'un type particulier de groupement fonctionnel comme $-COOH$, $-OH$, ou $-NH_2$. Cette hypothèse semble actuellement délaissée. On a pensé à généraliser aux supports siliceux les résultats de nombreux travaux effectués sur les gels de silice et le quartz. Les théories émises par MAGNUS et KIEFFER (13) et par ELDER et SPINGER (14), à la suite d'études sur gels de silice, et par WEYL (15) sur le quartz laissent penser que la surface de ces matériaux contient des groupes hydroxyles.

JAMES et MARTIN (16) indiquent la possibilité de deux types de sites susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sur le kieselguhr. Selon eux, le premier type comprendrait les groupes OH du support qui peuvent contribuer à la formation de liaisons hydrogène avec des atomes électronégatifs comme les oxygène des éthers et des cétones. Le second type comprendrait les oxygène siloxanes ($-Si-O-Si-$). Seuls des composés comme les acides organiques, les alcools, les amines primaires et secondaires pourraient former des liaisons avec ce dernier type de site.

Les groupes OH seraient cependant plus influents que les groupes Si-O-Si dans la liaison hydrogène (17).

SCHOLZ et BRANDT (18) ajoutent un troisième type de sites aux deux précédemment décrits. Ce troisième type, qu'ils nomment "site d'adsorption de VAN DER WAALS" serait de moindre importance et rendrait compte de l'adsorption des hydrocarbures saturés.

Ces auteurs prétendent que l'adsorption du soluté sur le support dépend de la force de la liaison hydrogène que le soluté forme avec les hydroxyles de surface. On constate effectivement du point de vue expérimental qu'avec les composés pour lesquels la liaison hydrogène est forte (eau, alcool, amine) on observe des traînées importantes alors que pour ceux qui donnent des liaisons hydrogène plus faibles (cétones et esters ...), la traînée est moins considérable.

OTTENSTEIN (19) distingue, en plus des sites susceptibles de participer à une liaison hydrogène, des sites qui réagiraient avec les composés basiques.

Ces sites seraient créés par les impuretés minérales du support. Selon cet auteur les solutés basiques donneraient lieu à des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface mais réagiraient aussi fortement avec les sites acides.

Toutes ces hypothèses semblent d'accord sur la présence d'hydroxyles à la surface du support, hydroxyles pouvant réagir préférentiellement avec certains solutés. Un tel support chimiquement actif est donc capable d'une véritable interaction spécifique.

Nous sommes alors conduits à adopter une classification proche de celle de KISELEV (24) qui divise justement les adsorbants tout comme les molécules selon qu'ils sont ou non capables d'interactions spécifiques.

Nous aurons d'une part :

- 3.3.1.) Les adsorbants non spécifiques :

Ces adsorbants ne contiennent en général ni ions, ni groupements fonctionnels, ni liaisons π à leur surface.

Le type le plus simple d'interaction moléculaire est l'adsorption sur une surface saturée chimiquement telle que le graphite, le téflon et certains sulfures.

Les adsorbants chimiquement actifs, pourraient d'autre part, réagir de cette façon après modification de leur surface par blocage de leurs sites actifs par des groupements inertes (voir chapitre suivant).

L'adsorption sur de telles surfaces n'est pas spécifique. Dans ce cas les forces d'attraction sont principalement les forces de dispersion dont le potentiel dépend seulement de la géométrie de la molécule, de son orientation, de sa polarisabilité et du nombre total d'électrons extérieurs.

La distribution de la densité électronique spécifique localisée, c'est-à-dire la présence de doublets libres d'électrons sur les atomes d'oxygène ou d'azote, ou de liaisons π , ne se manifeste pratiquement pas avec de tels adsorbants.

Nous avons utilisé le graphite qui est un adsorbant de ce type (Chapitre VII).

- 3.3.2) Les adsorbants spécifiques :

Ces adsorbants contiennent en général à leur surface des charges positives ou négatives.

Nous ne considérerons ici que le cas de charges positives : les atomes d'hydrogène fortement protoniques des groupements hydroxyles de la surface des supports siliceux. De tels adsorbants réagissent de manière spécifique avec les molécules contenant des liaisons π ou des liaisons contenant des densités électroniques élevées, c'est-à-dire des doublets libres d'électrons.

Selon KISELEV (24) l'adsorption sur une surface de silice de molécules contenant des groupes NH ou OH ne serait pas due à l'interaction spécifique entre les atomes d'hydrogène de ces groupes et les atomes d'oxygène de la surface, mais à des interactions du type $\text{SiOH} \dots \text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ et $\text{SiOH} \dots \text{OR}_1\text{R}_2$ où R_1 , R_2 et R_3 représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux organiques.

- 3.4 - Interactions spécifiques et liaison hydrogène :

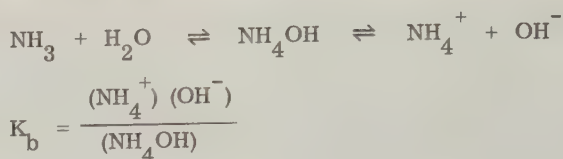
Selon certains auteurs (21) les hydrocarbures aromatiques pourraient aussi former des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface.

Pour PAULING (20) la force de liaison hydrogène augmente avec l'électronégativité des atomes. L'électronégativité décroissant du fluor à l'oxygène à l'azote et au chlore, la liaison hydrogène devrait être plus forte à première vue avec les alcools qu'avec les amines.

L'expérience chromatographique met pourtant en évidence des interactions plus fortes avec les amines qu'avec les alcools. Aussi faudrait-il probablement considérer d'autres critères tels que la basicité et l'effet stérique.

TERENIN et FILIMONOV (21) ont relié la force de la liaison hydrogène entre les molécules adsorbées et les hydroxyles de surface d'adsorbants siliceux poreux à la basicité des molécules adsorbées.

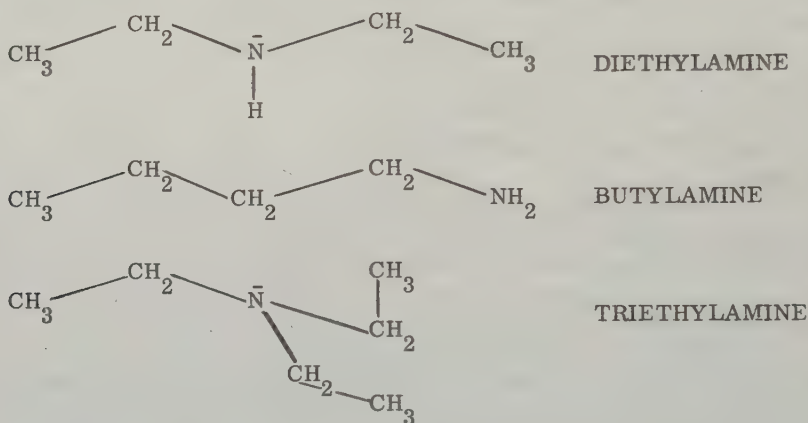
La basicité s'exprime par la constante de dissociation basique K_b dans l'eau à 25° C.



Triéthylamine $K_b = 5,65 \times 10^{-4}$ - Diéthylamine $K_b = 1,25 \times 10^{-3}$ - Butylamine $K_b = 4,09 \times 10^{-4}$

La butylamine moins basique que la diéthylamine est cependant beaucoup plus adsorbée. Il faudrait alors certainement faire intervenir le facteur stérique.

Les représentations de molécules étudiées ici montrent effectivement de grandes différences au point de vue encombrement stérique.



La triéthylamine, la plus encombrée stériquement, est moins adsorbée que la diéthylamine et la butylamine.

Remarquons enfin que la liaison hydrogène ne suffit pas à expliquer pour certains auteurs la très forte adsorption des amines. Ainsi DOBAY (22) pense à la suite d'une étude sur gel de silice que l'adsorption n'est pas purement physique et qu'il y a une véritable réaction chimique.

En conclusion la nature de ces interactions est encore très controversée et il n'est pas dans notre dessein d'étudier cet aspect de la question. Cependant il est utile d'essayer de dégager les idées directrices susceptibles de nous aider à interpréter les phénomènes et tout en nous limitant à une approche qualitative il nous a paru fructueux d'adopter dans leurs grandes lignes les raisonnements de KISELEV.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - R. L. MARTIN
Anal. Chem. 33, (1961), 347
- (2) - F. M. NELSEN, F. T. EGGERTSEN
Anal. Chem. 30, (1958), 1387
- (3) - R. L. MARTIN
Anal. Chem. 35, (1963), 116
- (4) - B. M. CRAIG
"Gas Chromatography", édité par N. BRENNER. J. E. CALLEN et
N. D. WEISS, Academic Press, New York 1962 p.37
- (5) - G. BLANDINET, J. P. ROBIN
-J. of Gas Chromatography 2, (1964), 225
-Communication au 26ème Congrès du G A M S - Paris Juin 1964
- (6) - T. FUDUKA
Japan Analyst 8, (1959), 627
- (7) - R. G. SCHOLZ
Thèse Ph. D. Université de Purdue 1961
- (8) - L. ROHRSCHEIDER
Zeitschrift für analytische Chemie 170, (1959), 256
- (9) - P. CHOVIN et J. LEBBE
Communication aux journées internationales d'étude des méthodes
de séparation immédiate et de chromatographie (J.I.S.I.C.) Paris -
Juin 1961 (G.A.M.S. Ed.) p.90
- (10) - H. G. CASSIDY
Fundamental of Chromatography p.26
Interscience Publishers, Inc. New York 1957.
- (11) - E. KOVATS
Helv. Chim. Acta 41 (1958) 1915
42 (1959) 2519
- (12) - L. DINTENFASS
Kolloid. Z, 155, (1957), 121
- (13) - A. MAGNUS, R. KIEFFER
Z. Anorg. Chem. 179, (1929), 215
- (14) - A. L. ELDER, R. A. SPRINGER
J. Phys. Chem. 44, (1940), 943
- (15) - W. A. WEYL
Research 3, (1950), 230

- (16) - A. T. JAMES, A. J. P. MARTIN
Analyst. 77, (1952), 915
- (17) - R. K. ILER
" The Colloid Chemistry of Silica and Silicates " Cornell Univ. Press.
Ithaca, New York 1955, p.238
- A. V. KISELEV
Colloid J. (U.R.S.S.) 2, (1936), 17
- I. SHAPIRO, I. KOLTHOFF
J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), 776
- (18) - R. G. SCHOLZ, W. W. BRANDT
Gas chromatography édité par N. BRENNER, J. E. CALLIN, M. D. WEISS
Academic Press, New York, 1962, p. 7
- (19) - D. M. OTTENSTEIN
J. of Gas Chromatography 1, (1963), 11
- (20) - L. PAULING
" The nature of the chemical Bond " p. 449, Cornell University Press,
New York 1960
- (21) - V. FILIMONOV, A. TEREININ
" Hydrogen Bonding " D. HÄDZL. ed., p. 545. Pergamon Press, New
York 1959
- (22) - D. G. DOBAY, Y. FU, F. E. BARTELL
J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951), 308
- (23) - J. SERPINET
Analyse de mélanges de diamines et d'amino-alcools par chromato-
graphie gazeuse. J. I. S. I. C. Paris 1961 (GAMS éd.) p. 307
- (24) - A. V. KISELEV
Preprints. Congrès de Brighton. Sept. 1964 p. 118
- (25) - HANDBOOK of Chemistry and Physics
43ème édition - p. 2569

IV - Techniques expérimentales

Nous avons repris dans ce travail les techniques expérimentales utilisées pour notre étude préliminaire (1) qui étaient constituées d'une part par des essais chromatographiques classiques sur supports imprégnés, d'autre part par des mesures physico-chimiques sur les supports eux-mêmes. Nous avons complété ces techniques par quelques essais nouveaux.

Nous avons adopté pour la dénomination des colonnes une convention d'écriture dans le but de faciliter la rédaction.

La colonne est caractérisée par le nom commercial du support s'il s'agit d'un matériau n'ayant pas subi de traitement.

Si le support a subi un traitement de surface son appellation est suivie des initiales du traitement :

par exemple " P.H.M.D.S. " signifiera Chromosorb P traité à l'hexaméthylsilazane.

Dans le cas d'un traitement thermique le nom du support est complété par la température du traitement :

exemples : Alumine 1800 - P 1400

On précise par ailleurs si l'on considère le support imprégné ou non.

1 - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DES SUPPORTS IMPREGNES :

Nous avons utilisé le chromatographe U.C 61 de la Société D.A.M. avec détecteur à conductibilité thermique différentielle à fil de tungstène. Cet appareil présentait l'avantage de permettre un changement rapide des colonnes. Ces dernières étaient constituées par des tubes en acier inoxydable d'un mètre de longueur et de quatre millimètres de diamètre intérieur. Les supports tamisés par nos soins étaient employés généralement sous forme de grains de 0,250 - 0,315 mm mm, de diamètre moyen.

Les conditions opératoires ont été les suivantes, sauf spécification contraire :

- Gaz porteur : l'hydrogène généralement au débit de 3 l/h.
- Température de la colonne : 62° C.
- Mélange type utilisé : nous nous sommes limités à trois mélanges types réalisés à partir de produits CARLO ERBA purs pour chromatographie ou PROLABO RP, sauf dans quelques cas où il s'agissait de produits de pureté courante (*). Ceci explique les impuretés rencontrées sur les différents chromatogrammes mais ne présente aucun inconvénient. Nous n'avons pas veillé à avoir des produits rigoureusement anhydres.
- Mélange d'hydrocarbures : Pentane (*), Hexane, Heptane, Benzène. Les efficacités furent toujours mesurées pour l'hexane.
- Mélange d'alcools : Méthanol (*), Ethanol (*), Propanol.
- Mélange d'amines : Diéthylamine, Butylamine, Triéthylamine.
- Le taux d'imprégnation est exprimé par le rapport de la masse de la phase stationnaire (squalane) à la masse du support utilisé.

Le travail à taux d'imprégnation constant est pratique mais ne nous a pas paru souhaitable dans notre étude. Les supports étudiés ont en effet des densités assez différentes et nous aurions ainsi des quantités de phase très variables selon les colonnes. Nous avons préféré avoir toujours la même quantité de phase par colonne ($V_1 = 1$ ml), cette façon d'opérer nous semblant présenter certains avantages.

Travaillant avec le même débit, la même température, et la même quantité d'une même phase stationnaire, on doit obtenir théoriquement un temps de rétention constant pour un même soluté. Ceci présente un avantage dans l'appréciation de l'asymétrie des pics, car on ne peut comparer valablement la traînée des pics que s'ils ont sensiblement le même volume de rétention.

Par ailleurs l'imprégnation à volume constant permet d'effectuer des simplifications dans l'interprétation théorique de l'efficacité au moyen de l'équation de Van Deemter.

Remarquons de plus que les volumes de rétention réduits ainsi obtenus sont directement proportionnels aux volumes de rétention spécifique V_g° , sous réserve que le facteur j soit constant. Cette dernière exigence peut être considérée comme réalisée du fait que la granulométrie et le tassement sont pratiquement identiques, la pression de sortie étant toujours la pression atmosphérique.

2 - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DES SUPPORTS NUS :

Nous avons constaté que les interactions soluté-support étaient d'autant plus fortes que l'imprégnation était faible. La valeur réelle de ces interactions ne pouvait donc nous être fournie que par l'étude des supports non imprégnés.

Les temps de rétention obtenus avec les composés oxygénés ou aminés dépendent beaucoup du passé de la colonne, ces temps de rétention étant diminués par des injections préalables. Nous avons donc limité notre expérience au mélange d'hydrocarbures. Pour trois supports classiques nous avons représenté les temps de rétention de ces composés en fonction de la quantité injectée mon-

ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE SUR SUPPORT NON IMPREGNE

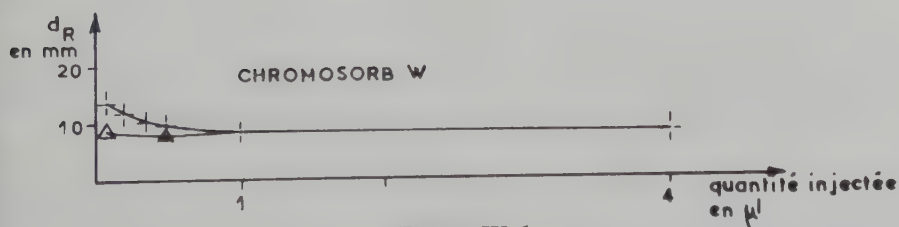
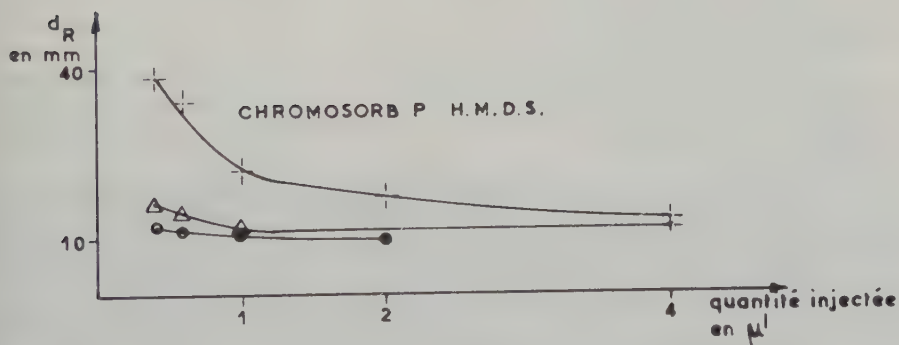
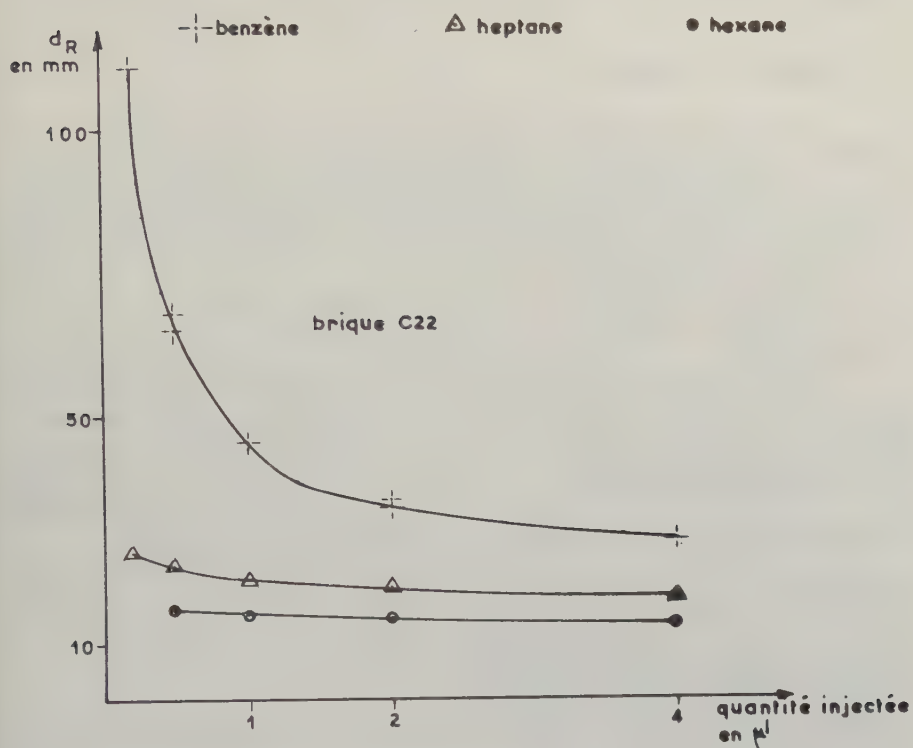


Figure IV.1

trant à nouveau que la force des interactions soluté-support est très différente suivant la quantité injectée et la nature du support.

3 - ETUDE TEXTURALE :

Nous avons caractérisé la texture de nos matériaux par leur surface spécifique, leur volume poreux et leur courbe de répartition de pores (4).

La surface spécifique a été déterminée par la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER (2). Selon les échantillons nous avons dû employer l'azote ou le krypton comme adsorbat (*). Nos produits étaient préalablement désorbés sous vide deux heures à 350° C.

L'azote, qui nécessite une cellule de mesure contenant un échantillon de 20 m² de surface au minimum, convient pour les solides avant une grande surface spécifique.

Le krypton, qui présente l'avantage d'une faible tension de vapeur (2 mm environ à 78° K) permet la mesure de surfaces beaucoup plus faibles. Les déterminations peuvent être soit gravimétriques soit volumétriques. Nous avons employé cette dernière méthode.

Le volume poreux et la courbe de répartition de pores ont été déterminés par la technique du porosimètre à mercure de RITTER et DRAKE (3).

Si un échantillon de matière poreuse est immergé dans du mercure il faut exercer sur ce dernier une certaine pression pour qu'il pénètre dans le milieu, le mercure n'étant pas un liquide mouillant (angle de mouillage $\theta > 90^\circ$). Au fur et à mesure que l'on augmente la pression, le mercure pénètre dans les pores de rayons de plus en plus faibles.

Les sources d'erreurs viennent d'une part de ce que les pores ne sont pas toujours à section circulaire, d'autre part de ce que l'angle de contact entre le mercure et le solide est incertain.

Nous avons employé un porosimètre AMINCO-WINSLOW (**), appareil avec lequel les mesures se font en deux étapes suivant que l'on applique des pressions inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique.

L'échantillon est enfermé dans un pénétromètre, tube de verre muni d'une tige capillaire graduée en division de 0,002 ml. Le pénétromètre est placé dans un dispositif de remplissage. On y fait le vide et on remplit le pénétromètre de mercure.

En faisant varier la pression jusqu'à la pression atmosphérique on mesure les pores de rayons supérieurs ou égaux à 6 microns. Le pénétromètre est alors enfermé dans la chambre à pression. On pousse le mercure par l'intermédiaire d'un deuxième fluide, l'alcool isopropylique, ce dernier étant comprimé par l'intermédiaire d'un système hydraulique. Au cours de ces deux étapes la tige

(*) - Nous avons utilisé les appareils B. E. T. du laboratoire de Génie Chimique de l'I. N. S. A. Nous remercions Monsieur BONNETAIN et ses assistants de l'aide qu'ils nous ont toujours accordée au cours de notre travail.

(**) - Le porosimètre a été utilisé au laboratoire du Professeur TEICHNER à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Nous remercions le Professeur TEICHNER et ses collaborateurs des précieux conseils qu'ils nous ont donnés en plus des facilités offertes.

graduée du pénétromètre est visible à tout instant, ce qui permet de suivre directement l'avance du mercure à l'intérieur de l'échantillon. Le diamètre des plus petits pores remplis par le mercure est donné par la relation :

$$D = \frac{1216}{P} \quad \text{unités C G S}$$

où P est la pression exercée sur le mercure en baryes, et D le diamètre des pores en centimètres. En pratique, on exprime la pression en kg/cm² et le diamètre des pores en microns. Cet appareil permet de mesurer les pores de diamètre compris entre 0,06 et 100 microns et des volumes poreux aussi faibles que 0,001 ml. En fait, nous avons limité nos mesures aux pores de diamètres égaux ou inférieurs à 30 microns.

4 - MODIFICATION DE LA TEXTURE DES SUPPORTS.

Nous avons chauffé nos solides pour en faire grossir les pores et en diminuer la surface. Ces traitements thermiques ont dû être adaptés à la nature chimique des supports de façon à éviter leur ramollissement et leur prise en masse.

Nous avons dû employer différents fours suivant la température que nous désirions obtenir.

- jusqu'à 1000° C : Four électrique de laboratoire à résistance en nichrome.
- jusqu'à 1450° C : Four à résistance super KANTHAL.
- jusqu'à 2000° C : Four à résistance de graphite.

Les creusets étaient en porcelaine jusqu'à 1500° C, en molybdène plus haut.

Nous devons à l'obligeance de Monsieur le Professeur ROLIN d'avoir pu effectuer les calcinations aux plus hautes températures.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - G. BLANDENET et J. P. ROBIN
J. of Gas Chromatography 2, (1964), 225
- (2) - S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. 60, (1938), 309
- (3) - L. E. DRAKE, H. L. RITTER
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, (1945), 787 - 17, (1945), 782
- (4) - G. BLANDENET
Diplôme d'études supérieures de Sciences Physiques - Lyon - Avril 1964

V - Modification des supports siliceux

Au cours d'une étude préalable (15) nous avons comparé les qualités chromatographiques et les propriétés physiques d'un certain nombre de supports siliceux commerciaux non modifiés. Nous en avons déduit qu'un support de chromatographie convenant à l'analyse de composés tels que les alcools et les amines, c'est-à-dire de solutés spécifiques, devait être :

- Un solide présentant un certain volume poreux.

En effet, si le volume poreux n'est pas suffisant on ne peut réaliser l'imprégnation du support.

- Un solide présentant une faible surface par unité de volume.

Ce facteur s'explique si l'on admet l'activité de la surface du support vis à vis des molécules spécifiques, l'activité étant alors fonction de la surface. Ceci sous entend que l'activité de la surface serait toujours du même ordre de grandeur, ce qui ne serait pas surprenant du fait que tous les supports ayant fait l'objet de notre étude préliminaire ont à peu près la même composition chimique et qu'ils n'ont pas subi de traitement de surface. (Figure V.1)

Notons enfin, que l'on ne peut concilier l'existence d'un fort volume poreux et d'une faible surface qu'en ayant des pores d'assez grand diamètre.

De nombreux auteurs ont essayé de modifier les supports siliceux pour diminuer leur activité. Les méthodes proposées admettent toutes l'existence de sites actifs et s'efforcent de les recouvrir, de les neutraliser chimiquement ou de les éliminer.

Nous allons préciser ces différentes méthodes avant d'étudier plus particulièrement la désactivation par voie thermique.

1 - RECOUVREMENT DES SITES ACTIFS.

Nous nous bornerons à citer les méthodes employées, ne les ayant pas expérimentées nous-mêmes.

CLASSEMENT DES DIFFERENTS SUPPORTS
SUIVANT LEUR EFFICACITE (COLONNE DE GAUCHE)
ET LEUR APTITUDE A L'ANALYSE DES PRODUITS POLAIRES (COLONNE DE DROITE)

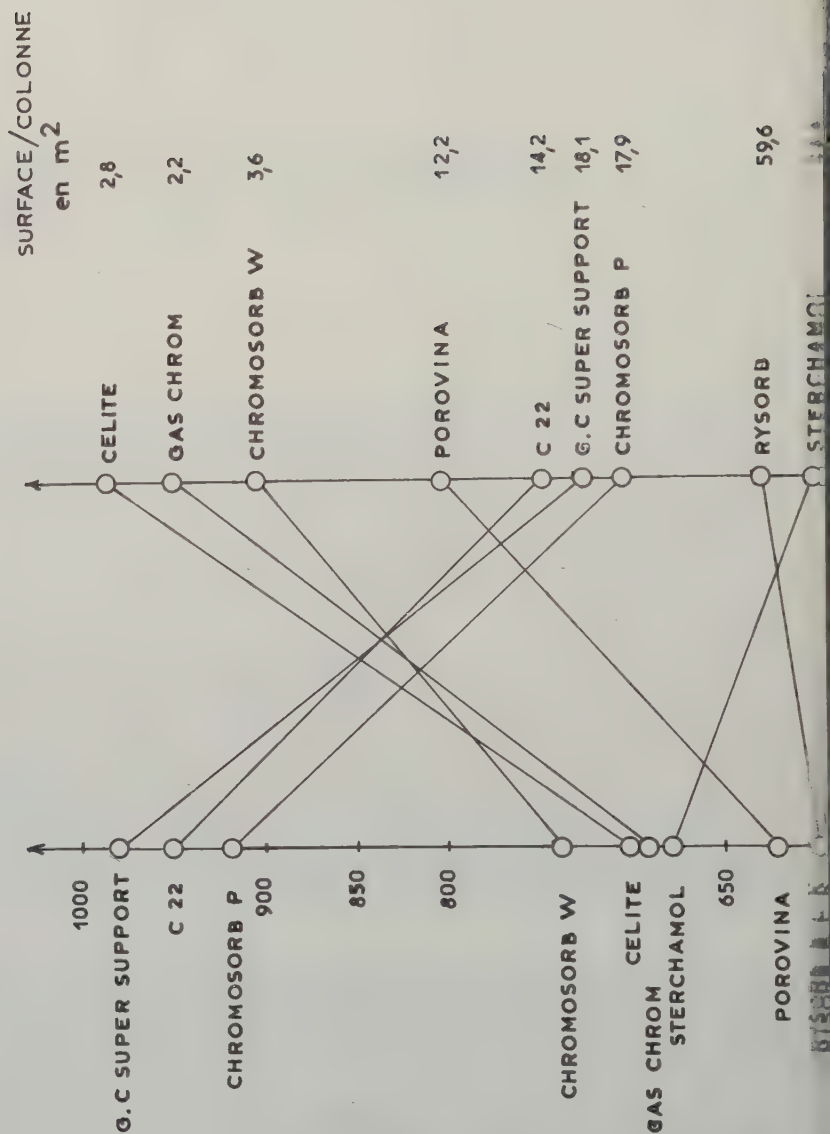


Figure V.1

- Utilisation d'une phase stationnaire "polaire" ou adjonction d'une très faible quantité de produits très "polaires" à une phase apolaire :

Les produits polaires, même à l'état de traces, recouvriraient les sites actifs du support et faciliteraient l'analyse des autres substances donnant lieu à des interactions spécifiques.

- Saturation du gaz porteur par un liquide "polaire" :

KNIGHT (1) sature le gaz porteur avec de l'eau. En opérant à température inférieure à 60° C, une partie de l'eau reste sur le support. SERPINET (2) utilise l'éthylène diamine en vue de l'analyse des diamines ou d'aminoalcools.

- Dépôt d'argent :

OMEROD et SCOTT (3) désactivent le support en le revêtant d'argent. L'efficacité de la réaction est démontrée par la chromatographie d'alcools sur une phase stationnaire hydrocarbonée. La difficulté consiste à préparer la colonne.

- Dépôt de polymères :

TADAMASA ONAKA et TOSHIHIKA OKAMOTO (4) recouvrent les supports classiques (briques réfractaires ou célite) de teflon. Ils constatent une amélioration sensible des chromatogrammes de solutés spécifiques, mais une baisse sensible de l'efficacité.

- Dépôt de produits basiques :

Nous avons déjà indiqué que l'analyse des amines était particulièrement délicate. SMITH et RADFORD (5) constatent que le dépôt de potasse avant imprégnation améliore considérablement l'analyse de ces produits.

2 - DESACTIVATION PAR VOIE CHIMIQUE.

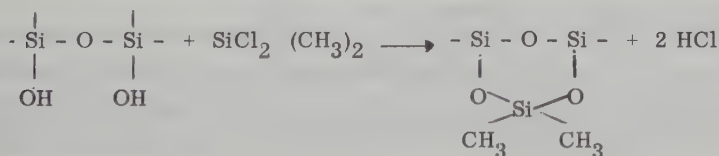
Certains auteurs ont pensé éliminer les sites actifs Si-OH en les faisant réagir avec des substances chimiques conduisant à des composés inactifs.

Deux réactifs ont été particulièrement préconisés : le diméthylchlorosilane (DMCS) et l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

- 2.1 - Traitement au diméthylchlorosilane :

Cette méthode a été employée dès 1949 par MARTIN (6) pour obtenir un matériau hydrophobe. L'application aux supports de chromatographie de partage fut d'abord tenté sans beaucoup de succès par KWANTES et RIJNDERS (7) et KNIGHT (8).

En présence de deux sites hydroxyles adjacents nous aurions :

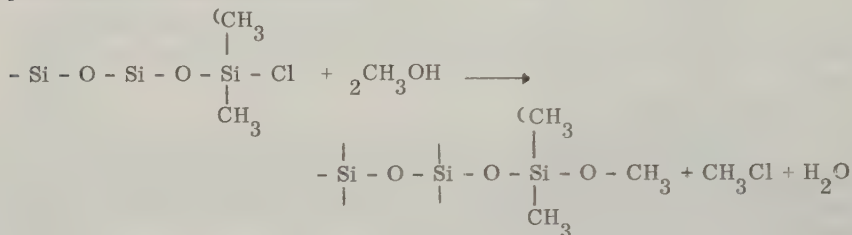




La fonction $-\text{Si}-\text{Cl}$ pourrait conférer des propriétés indésirables en particulier la possibilité de réagir avec le soluté pour redonner les sites $\text{Si}-\text{OH}$ originaux, ce qui expliquerait les mauvais résultats enregistrés.

HORNING (9) améliore beaucoup les performances en faisant suivre, comme MARTIN, le traitement au D M C S par un lavage au méthanol.

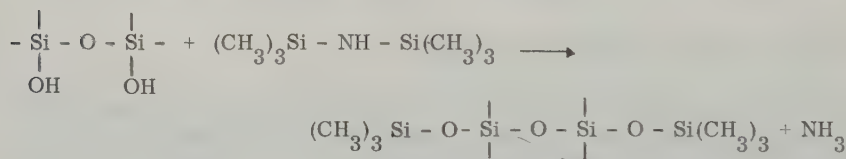
Ce lavage neutraliserait HCl formé et pourrait réagir avec $-\text{Si}-\text{Cl}$ pour donner le dérivé méthoxv.



- 2.2 - Traitement à l'hexaméthylidisilazane

PURNELL (10) et ses collaborateurs ont voulu utiliser la propriété de l'H M D S de réagir quantitativement avec les groupements hydroxyles.

La réaction serait la suivante :



Pour ce traitement la présence de deux groupes hydroxyles non adjacents ne pose plus de problème comme pour le traitement précédent.

Les supports traités au D'M C S ou à l' H M D S sont disponibles sur le marché. Nous avons réalisé quelques essais avec des supports silanisés commerciaux car le traitement à l' H M D S est délicat à effectuer et nous voulions être sûrs d'avoir un support convenablement modifié. Les résultats expérimentaux sont indiqués plus loin.

3 - ELIMINATION DES SITES ACTIFS :

Cette méthode comprend essentiellement des lavages acides et alcalins. Ces traitements sont employés depuis le début de la chromatographie en phase gazeuse puisque JAMES et MARTIN effectuaient déjà le lavage acide de la Célite

545. Ils sont encore très largement utilisés aujourd'hui, sans que l'on sache exactement comment le support est modifié.

- 3. 1 - Traitements acides -

Les traitements ont en général été effectués sur deux des supports les plus utilisés : la brique C 22 et la Céliste 545.

Deux modes opératoires ont été suivis :

- Un traitement à l' HCl 11 N à l'ébullition pendant huit heures.
- Un traitement plus complexe comprenant une succession d'ébullitions avec de l'acide et des lavages à l'eau distillée d'une durée totale d'une trentaine d'heures.

On pense généralement que ces traitements enlèvent certains composants des supports, plus spécialement le fer (11). L'analyse (*) de certains produits avant et après traitement nous a permis de contrôler dans quelle mesure variait leur composition chimique. Ainsi dans le cas de la C 22 lavée à l' HCl 11 N, nous obtenons les résultats analytiques suivants :

TABLEAU V.1

Brique C 22 - Effets des lavages acides

	non traitée	traitement acide (8 h.)	traitement acide (30 h.)
Perte au feu à 900° C	0,26	0,45	0,48
SiO ₂	89,7	90,1	92,1
Al ₂ O ₃	5,1	4,8	4,6
Fe ₂ O ₃	1,55	0,85	0,70
TiO ₂	0,30	0,18	0,17
CaO	1,30	1,20	1,15
MgO	0,90	0,75	0,75
Na ₂ O	1,10	0,60	0,80
K ₂ O	0,55	0,55	0,45

On note une faible décroissance dans le pourcentage des impuretés. On remarque pourtant la disparition de plus de 50 % du Fe₂O₃ et la brique, initialement rose sombre, s'est considérablement éclaircie.^{2 3}

(*) Analyses effectuées par voie spectrographique au laboratoire de la Société Générale des Produits Réfractaires à Vénissieux. Nous remercions M. KIEHL d'avoir bien voulu faire effectuer ces déterminations.

- 3. 2 - Traitement alcalin -

Le support a été chauffé 1 heure 30 à 80° C. dans une solution NaOH N/10. Ce traitement est suivi d'un rinçage à l'eau jusqu'à pH neutre. Il s'agit donc toujours bien d'un lavage et non pas d'une imprégnation alcaline du support.

L'influence du traitement basique sur la Céliste 545 et la brique C 22 est donnée dans le tableau V.2.

TABLEAU V.2

	C 22		CELITE 545	
	non traitée	NaOH	non traitée	NaOH
Perte au feu à 900° C	0,26	0,17	0,30	0,28
SiO ₂	89,7	89,8	89,9	90,3
Al ₂ O ₃	5,1	5,2	3,6	3,5
Fe ₂ O ₃	1,55	1,45	1,65	1,60
TiO ₂	0,30	0,30	0,30	0,25
CaO	1,30	0,95	1,75	1,50
MgO	0,90	0,80	0,70	0,70
Na ₂ O	1,10	0,55	2,05	2,35
K ₂ O	0,55	0,50	0,50	0,40

Il semble que du point de vue strictement chimique, le lavage avec NaOH N/10 n'apporte pas de changement important dans la composition des supports.

- 3. 3 - Modification de la surface spécifique par lavage acide ou alcalin.

Les surfaces spécifiques mesurées par l'appareil B.F.T au krypton sont rassemblées dans le tableau V.3

TABLEAU V.3

Support Traitement	Céliste 545	C 22
Support non traité	0,82 m ² /g	2,85 m ² /g
Traitement acide	0,72 m ² /g	3,08 m ² /g
Traitement NaOH	1,66 m ² /g	3,28 m ² /g

On note l'augmentation importante de surface spécifique due au traitement de la Céliste par la soude. Cette augmentation est beaucoup moins importante en ce qui concerne la C 22.

- 3. 4 - Influence des lavages sur les séparations chromatographiques.

Nous avons comparé dans les conditions habituelles, les supports suivants:

a) - C 22 (non traitée, traitée à l'HC1, traitée à l'eau régale, ou traitée à la soude)

- Mélange d'amines :

On constate une amélioration sensible pour la colonne traitée à la soude. Aucune amélioration n'est observée après le traitement à l'HC1. Les résultats obtenus sur support traité à l'eau régale sont même moins bons.

- Mélange d'alcools :

On ne constate pas d'amélioration, les colonnes obtenues seraient plutôt moins bonnes. Par contre on note une amélioration dans le cas du traitement à l'eau régale.

b) - Céliste 545 (non traitée, traitée à l'HC1 ou à la soude)

Pas d'amélioration pour les traitements acides ou alcalins, les chromatogrammes étant moins bons, qu'il s'agisse du mélange d'amines ou du mélange d'alcools.

Il semble donc que, dans nos conditions opératoires, ces divers traitements ne soient pas concluants; les améliorations sont peu nettes et variables suivant la nature (amines ou alcools) des produits analysés.

4 - DESACTIVATION PAR VOIE THERMIQUE :

A l'époque où nous avons entrepris ces traitements, nous ne possédions aucune référence bibliographique sur ce sujet. Depuis, nous avons eu connaissance des travaux de SCHOLZ (12) et de YUZI TAKAYAMA (13) qui limitent toutefois leurs expériences à 900° ou 1000° C. Les températures bien supérieures que nous avons employées conduisent à des résultats très différents en raison de la modification progressive des matériaux du fait d'un chauffage énergétique.

Nous étudierons successivement les effets du traitement thermique sur trois supports : la brique C 22, le Sterchamol, la Céliste 545.

Le cas des Chromosorb P et W sera étudié au cours d'une comparaison du traitement thermique et du traitement à l'HMDS.

- 4. 1 - Amélioration de la brique C 22

Nous avons réalisé des chauffages de 6 h. à trois températures différentes: 1350° C - 1400° C - 1450° C. Dans les trois cas l'imprégnation des solides cuits a été réalisée de façon satisfaisante.

- 4. 1. 1) Modification de la texture :

TABLEAU V.4

	C 22 non traitée	C 22 1350	C 22 1400
Diamètre moyen des pores (micron)	0,7 - 0,8	3	3,5
Poids de support nu par colonne (g)	5,67		7,45
Porosité totale (ml/g)	1,00	0,60	0,45
Porosité totale par colonne (ml)	5,67		3,34
Surface spécifique (m ² /g)	2,51		0,35
Surface totale (m ²)	14,23		2,60

On note un grossissement important du diamètre des pores (figure V.2) et une diminution du volume poreux total, d'où une baisse de la surface totale.

- 4. 1. 2) Comparaison des chromatogrammes :

4121 - Mélange d'hydrocarbures - mesure de l'efficacité d'un mètre de colonne (injection : 5 μ l - Sensibilité : 40 mv). Conditions chromatographiques habituelles (Voir chapitre IV).

TABLEAU V.5

Support	Efficacité au débit de 3 l/h
C 22 non chauffée	950 plateaux
C 22 1350	615
C 22 1400	450
C 22 1450	250

On constate une décroissance importante de l'efficacité du fait du traitement thermique. Notons cependant que ces efficacités seraient considérablement augmentées surtout pour les faibles valeurs si nous nous étions placés aux conditions optimales de débit (minimum de la courbe de Van Deemter).

4122 - Mélange d'alcools - Avec une injection de 5 μ l (sensibilité 160 mv) la séparation est mauvaise pour la brique C 22 non traitée. Les pics obtenus ne peuvent pas se prêter à l'analyse quantitative, leur géométrie variant avec les injections. (Figure V.3)

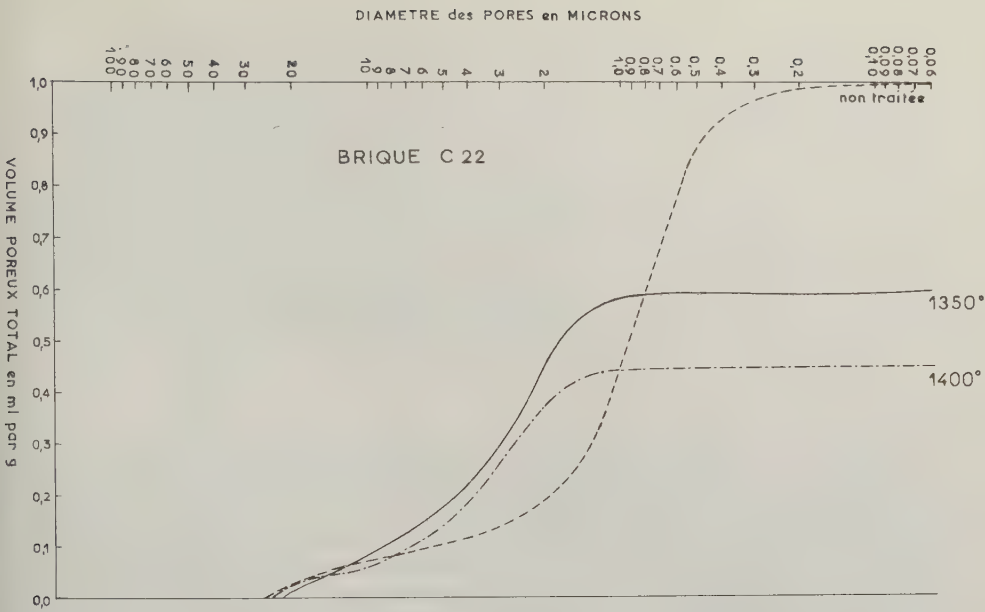


Figure V.2

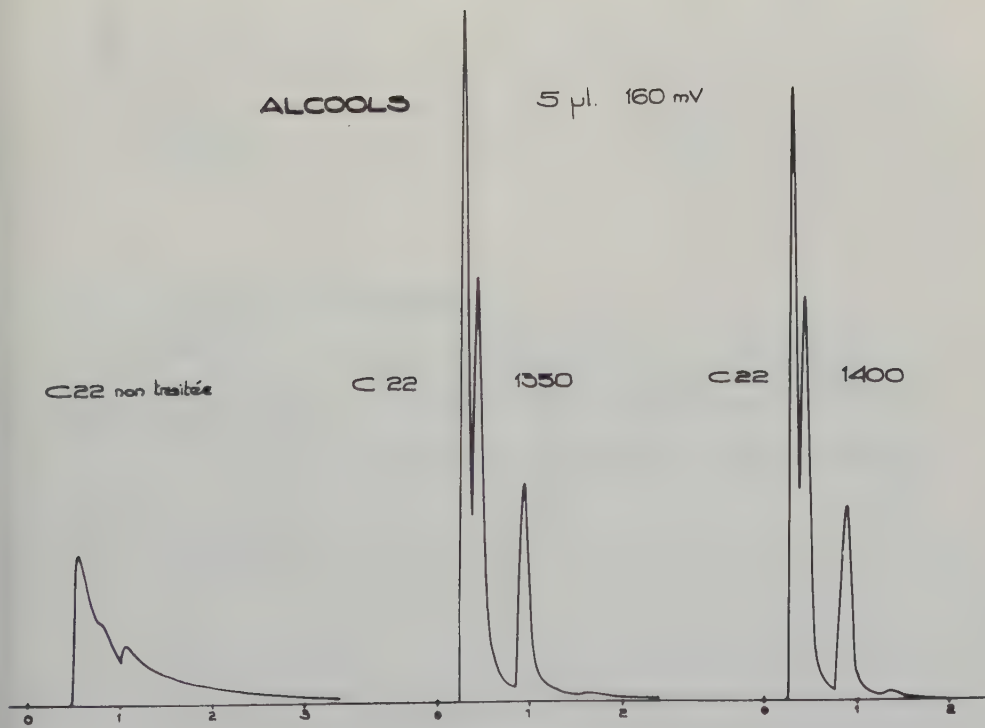


Figure V.3

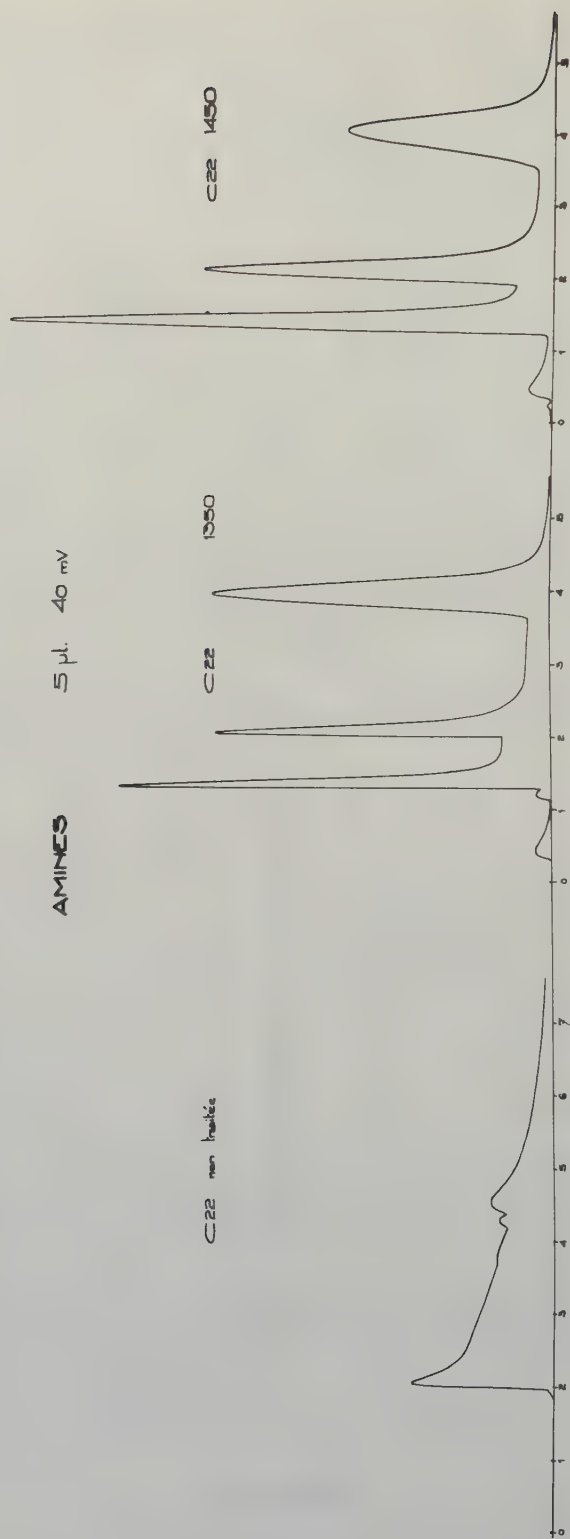


Figure V.4

Au contraire, les chromatogrammes obtenus sur les trois supports chauffés sont bons. On constate pourtant une amélioration lorsqu'on passe de l'échantillon de C 22 chauffé à 1350° à celui traité à 1400°, amélioration surtout visible sur l'impureté passant après le propanol.

Ces résultats sont confirmés quand on injecte seulement 2 μ l (sensibilité 40 mv). Les chromatogrammes obtenus sur C 22 non traitée sont inexploitablement alors qu'ils sont bons sur C 22 calcinée.

Il semble toutefois que l'on doive réaliser un compromis entre la chute d'efficacité et l'aptitude à l'analyse de produits tels que les alcools : la température optimale de traitement est ici de 1300 à 1400°.

4123 - Mélange d'amines - Avec une injection de 5 μ l (sensibilité 40 mv) (Figure V.4) le chromatogramme obtenu sur C 22 non traitée est très mauvais. Nous avons là aussi saturation du support au fur et à mesure des injections, ce qui se traduit par une variation de la géométrie des chromatogrammes.

Les chromatogrammes sont tous corrects, par contre, sur C 22 traitée. Le traitement à 1450° représente une amélioration certaine par rapport à celui à 1350°. En n'injectant plus qu'un microlitre sur C 22 chauffée à 1450°, on trace encore un bon chromatogramme.

CONCLUSION : La brique C 22 est actuellement un des supports les plus employés en raison de son faible prix de revient. Elle présente une bonne efficacité, mais donne de mauvais résultats avec les solutés spécifiques.

Par traitement thermique nous avons réussi à obtenir un support qui est nettement amélioré, en dépit d'une chute d'efficacité non négligeable.

- 4. 2. - Amélioration du Sterchamol

Ce support allemand est peu employé en France en raison de son très mauvais comportement vis à vis de produits tels que les alcools ou les amines. Il était donc intéressant de voir dans quelle mesure nous pouvions l'améliorer par traitement thermique.

Nous avons réalisé également trois chauffages de six heures chacun à 1250° - 1300° - 1350° C.

- 4. 2. 1) Modification de la texture :

TABLEAU V.6

Température du traitement du Sterchamol (° C)	non traité	1250°	1300°	1350°
Diamètre moyen des pores (micron)	0,6 - 0,7	3	4	7
Poids de support nu par colonne (g)	5,64	7,55	8,35	
Porosité totale (ml/g)	0,97	0,43	0,28	0,06
Porosité totale par colonne (ml)	5,47	3,25	2,34	
Surface spécifique (m ² /g)	13,1	0,39	0,10	
Surface totale par colonne (m ²)	73,88	2,94	0,84	

Il nous a été impossible d'imprégner dans les conditions habituelles le Sterchamol traité à 1350°, en raison de son trop faible volume poreux.

La figure V.5 donne la courbe de répartition de pores des différents échantillons.

- 4. 2. 2) Comparaison des chromatogrammes :

4221 - Mélange d'hydrocarbures - détermination de l'efficacité - Quantité injectée : 5 µ 1 - Sensibilité : 40 mv.

Sur Sterchamol non traité, nous obtenons 676 plateaux au mètre pour l'hexane, mais il faut noter que le pic du benzène n'est pas symétrique.

Sur Sterchamol traité à haute température on observe une très forte chute de l'efficacité qui tombe à 354 plateaux après le chauffage à 1250° et à 130 plateaux après chauffage à 1300°.

Ces efficacités seraient notablement améliorées si l'on se plaçait aux conditions optimales de débit.

En effet, nous avons déterminé les courbes de Van Deemter (figure V.6) pour les trois supports en faisant varier le débit du gaz porteur mais en injectant toujours 2 µ 1 d'hexane. On constate qu'au fur et à mesure du traitement thermique, les courbes présentent des branches de plus en plus inclinées. De plus, le minimum se déplace vers les faibles débits. On aurait donc intérêt dans la pratique à adapter le débit à la température du traitement thermique.

4222 - Mélange d'alcools - Avec une injection de 5 µ 1, nous n'avons aucune séparation sur Sterchamol non traité (Figure V.7). Par contre les calcinations à 1250° et 1300° C apportent une amélioration considérable.

Les chromatogrammes restent bons pour une injection de 2 µ 1.

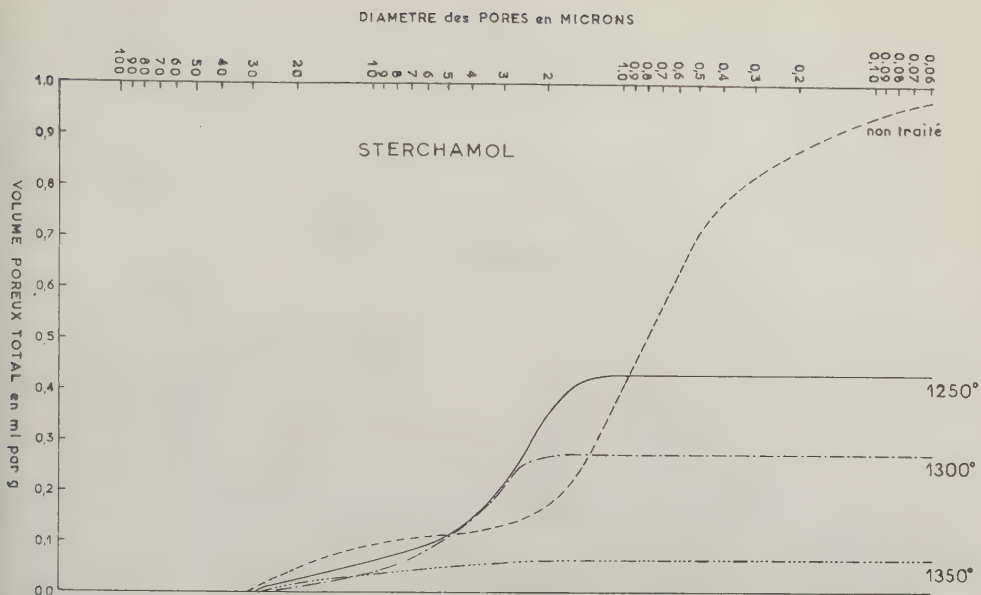


Figure V.5

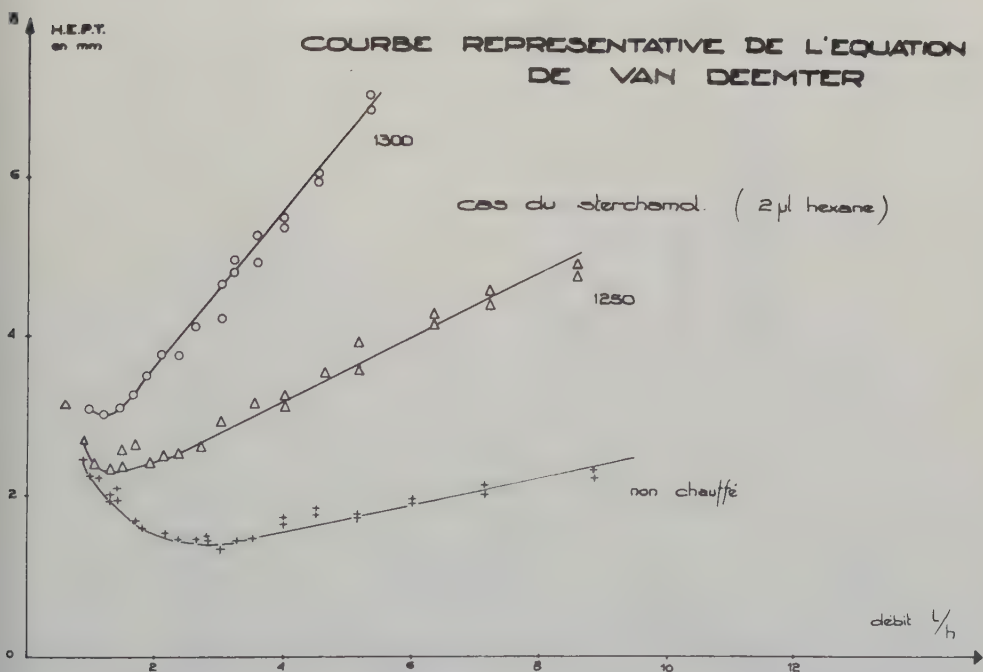


Figure V.6

STERCHAMOL

alcools - 5 μ l.

non huile - 40 mV

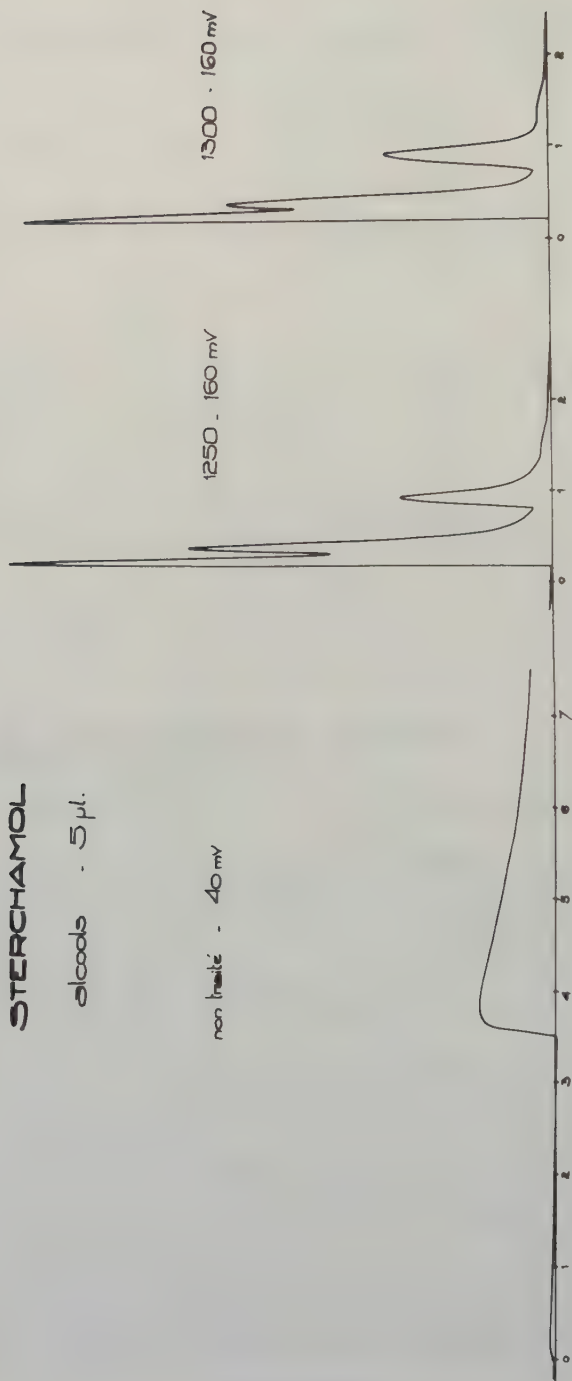


Figure V.7

STERCHAMOL

amines 5 μ l 40 mV.

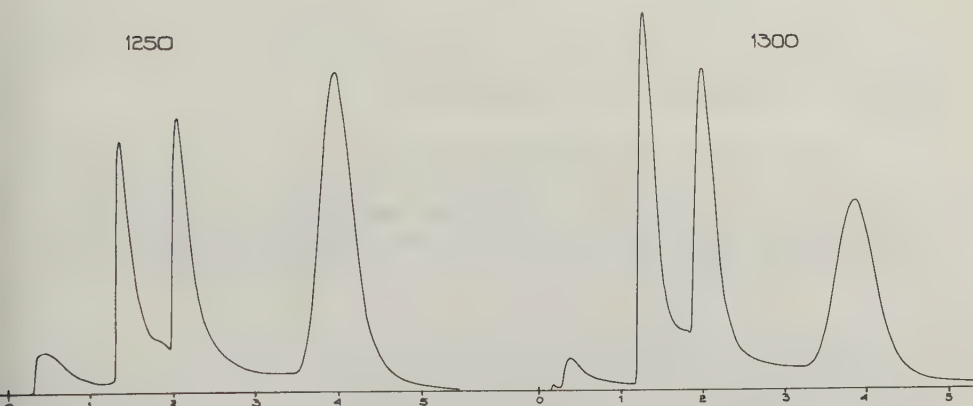


Figure V.8

STERCHAMOL 1300

1 μ l. amines. 10 mV

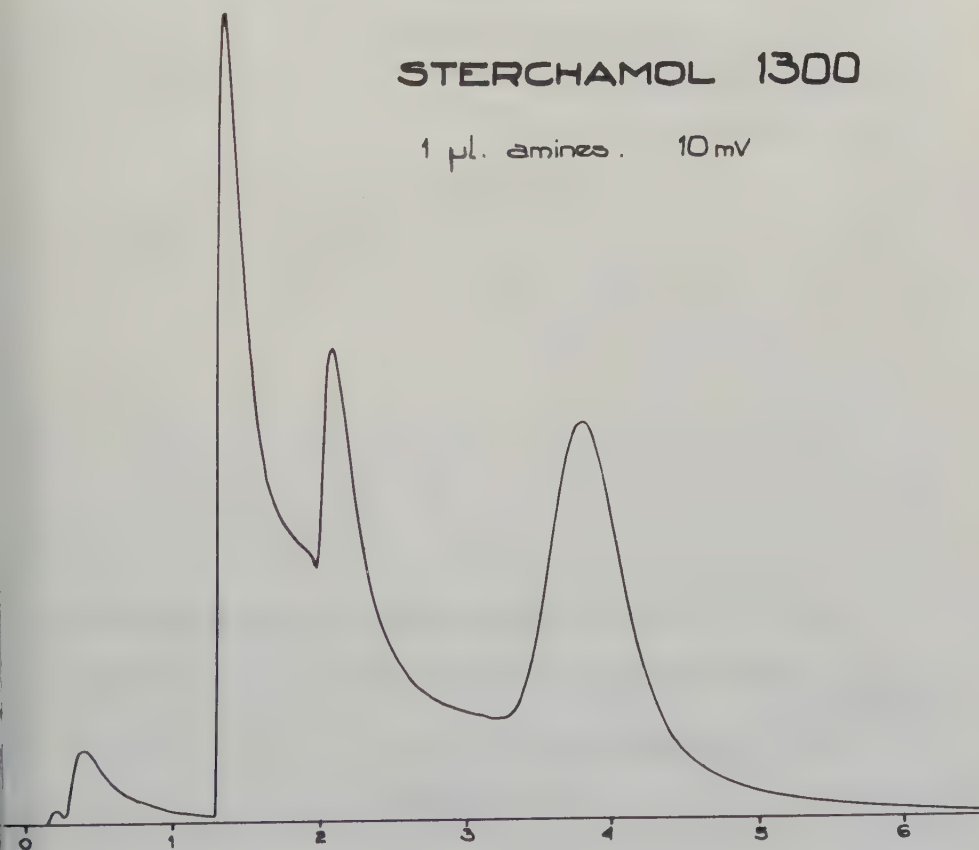


Figure V.9

4223 - Mélange d'amines - Avec une injection de 5μ 1 (sensibilité 40 mv) sur Sterchamol non traité, l'adsorption des amines est pratiquement complète. Toutefois, au bout d'un certain nombre d'injections on note la sortie d'un signal très aplati.

Le chromatogramme obtenu sur Sterchamol 1300 est bon et en amélioration par rapport à celui obtenu sur Sterchamol 1250 (Figure V.8).

Avec une injection de 1μ 1 (sensibilité 10 mv) le chromatogramme enregistré sur Sterchamol traité à 1300 reste acceptable (Figure V.9).

CONCLUSION : Par traitement thermique nous avons réussi à améliorer considérablement le Sterchamol vis à vis de l'analyse des produits polaires. Toutefois, les résultats obtenus ne sont pas intéressants du point de vue pratique car d'une part, le support conduit à une très faible efficacité et d'autre part, il fournit des résultats moins bons qu'avec d'autres supports.

- 4.3. - Amélioration de la Célite 545.

Alors que les deux supports précédents bruts ne convenaient ni l'un ni l'autre à l'analyse des solutés spécifiques, la Célite 545 est sous sa forme non traitée un des supports siliceux les mieux adaptés à ce problème. Il était donc intéressant de voir si le traitement thermique pouvait aussi l'améliorer et dans quelle mesure.

Nous avons réalisé deux essais de chauffage : pendant 6 h. à 1350° l'échantillon se prend en masse, mais les grains sont facilement récupérables, tandis qu'à 1400° ils ne peuvent pas l'être.

- 4.3.1) Modification de la texture :

TABEAU V.7

	Célite 545 non traitée	Célite 1350
Diamètre moyen des pores (micron)	6 - 7	10
Poids de support nu par colonne (g)	4,12	7,44
Porosité totale (ml/g)	1,46	0,42
Porosité totale par colonne (ml)	6,02	3,12
Surface spécifique (m ² /g)	0,67	0,12
Surface totale (m ²)	2,76	0,89

La figure V.10 donne la courbe de répartition de pores de ces matériaux.

- 4.3.2) Comparaison des chromatogrammes obtenus dans les conditions habituelles.

4321 - Mélange d'hydrocarbures

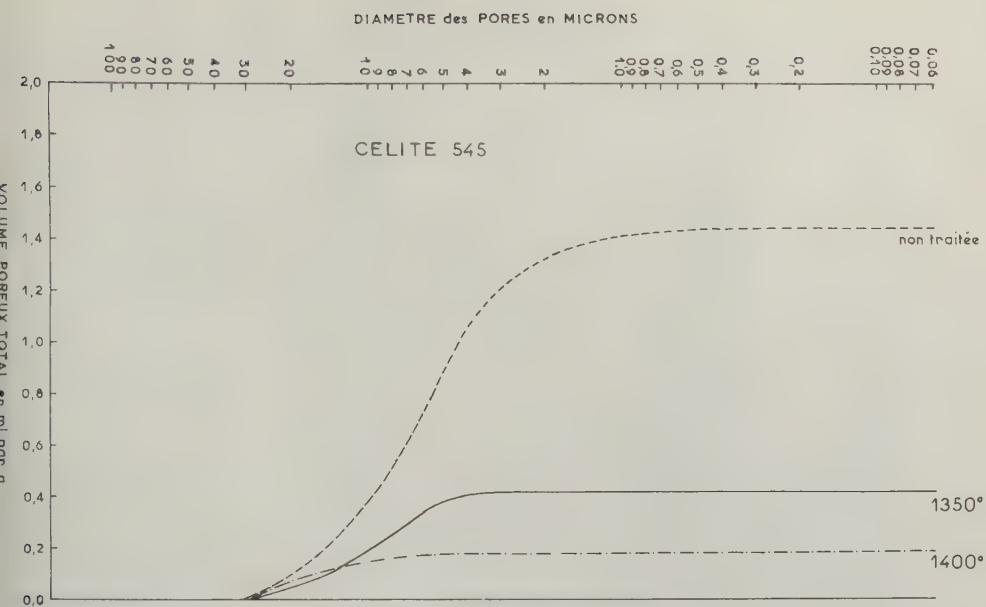


Figure V.10

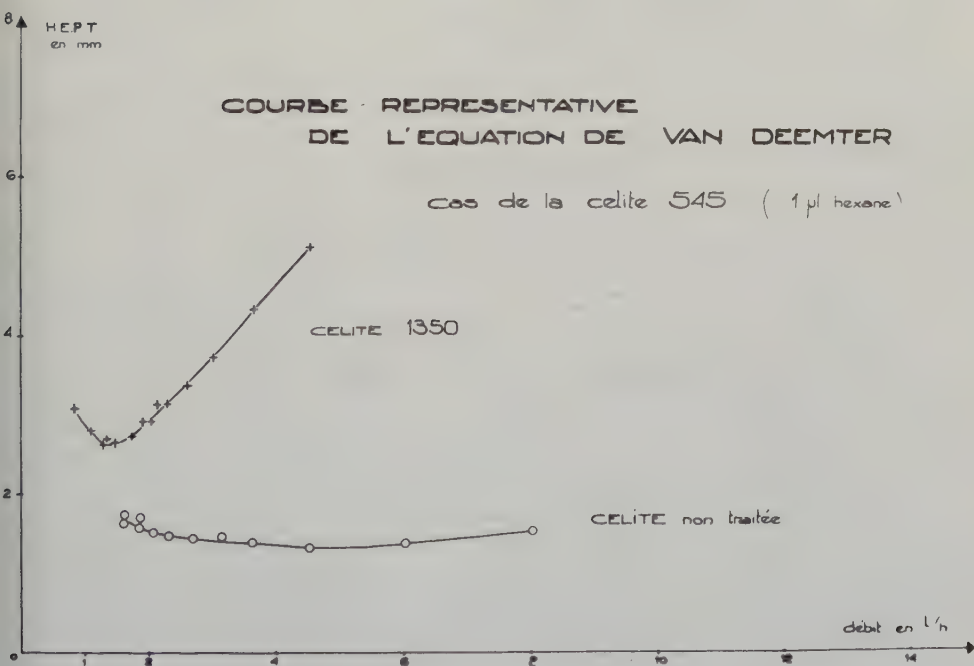


Figure V.11

CELITE 545

alcools 2 μ l. 40 mV

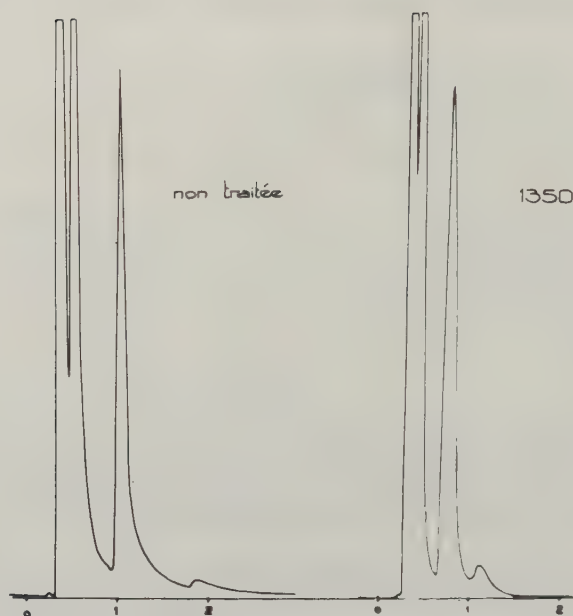


Figure V.12

CELITE 545

amines 5 μ l. 40 mV

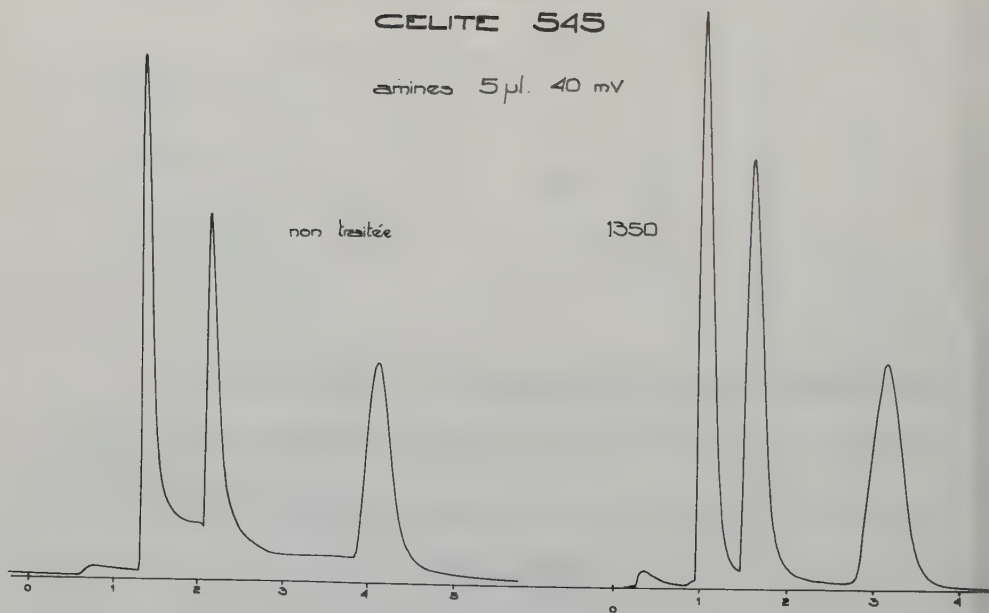


Figure V.13

CELITE 545

amines 1 μ l. 10 mV

non traitée

1350

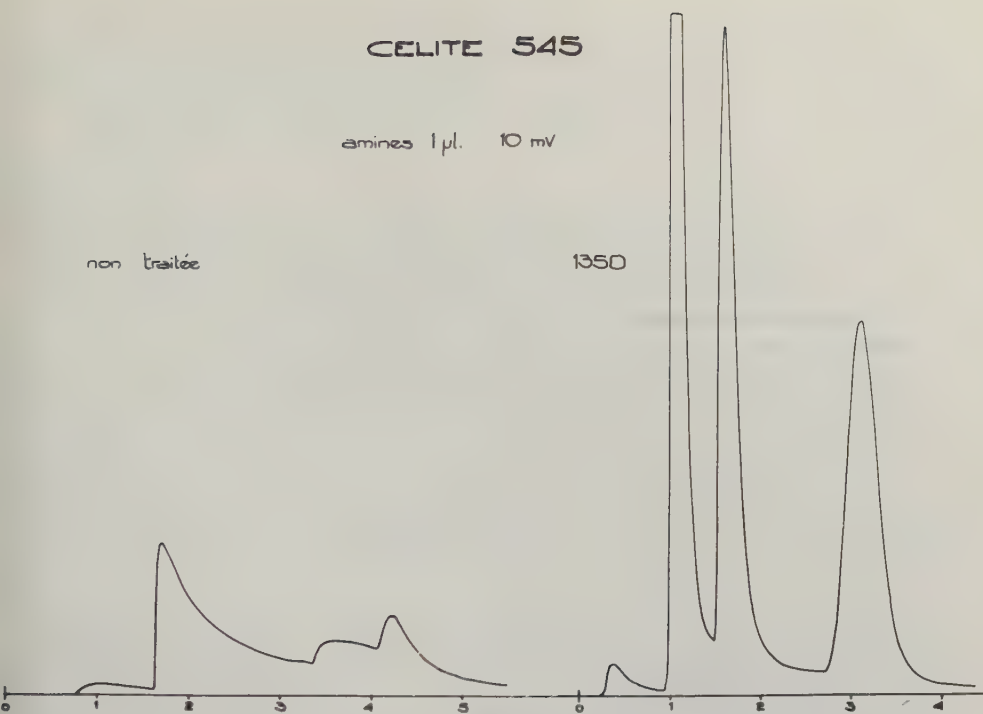


Figure V.14

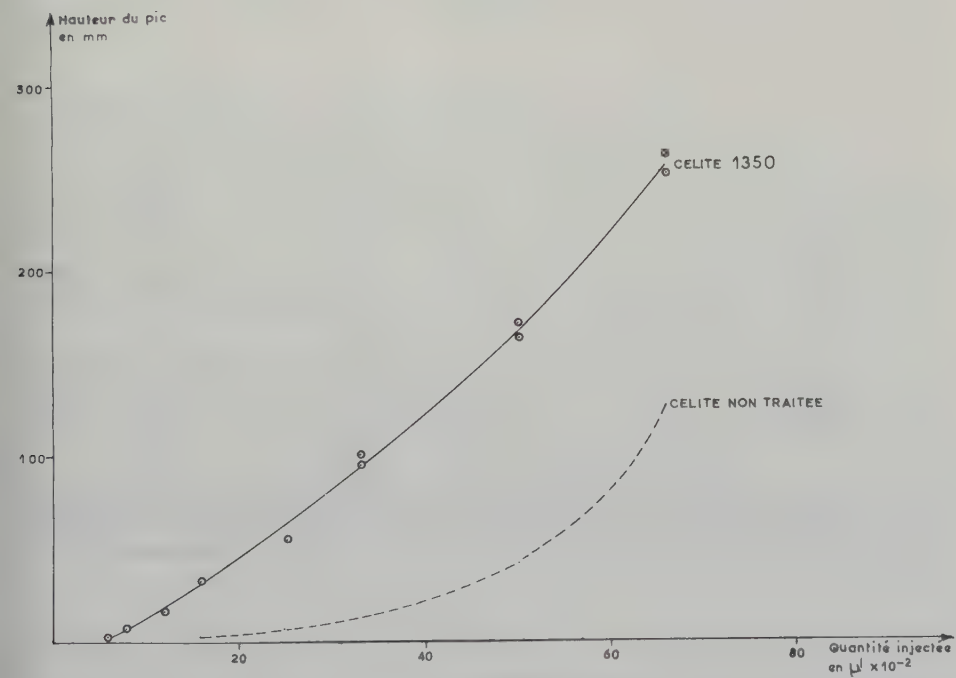


Figure V.15

TABLEAU V.8

Support	Efficacité pour l'hexane au débit de 3 l/h
Célite non traitée	700 plateaux
Célite 1350	270

- Variation de l'efficacité en fonction du débit gazeux (Figure V.11) -

Comme pour le Sterchamol, nous avons déterminé pour l'hexane les courbes classiques de variation de la HEPT en fonction du débit du gaz vecteur. La courbe de variation de la Célite non traitée indique un minimum assez peu prononcé pour 4,5 l/h (750 plateaux) tandis que pour la Célite chauffée à 1350°, le minimum est de 1,3 l/h (380 plateaux).

4322 - Mélange d'alcools - Le traitement thermique entraîne une amélioration sensible des traînées, surtout appréciable en ce qui concerne l'impureté passant après le propanol. Les injections réalisées à 2 μ l donnent d'excellents chromatogrammes. (sensibilité 40 mv) (Figure V.12).

4323 - Mélange d'amines - Pour une injection de 5 μ l (sensibilité 40 mv) la Célite 1350 présente une amélioration importante par rapport au support non traité surtout en ce qui concerne les traînées des pics de la diéthylamine et de la butylamine. (Figure V.13)

L'injection de 1 μ l (sensibilité 10 mv) met en évidence une amélioration encore plus nette (Figure V.14). Alors que sur support non traité, on note une très forte adsorption des faibles quantités d'amines injectées, ce qui se traduit par des traînées importantes, le chromatogramme sur support traité fournit des pics très exploitables.

- 4. 3. 3.) Intérêt du traitement thermique vis à vis de l'analyse quantitative.

Les chromatogrammes d'amines (injection 1 μ l) nous ont amené à penser que le chauffage de la Célite pouvait faciliter considérablement l'analyse quantitative des solutés spécifiques, surtout quand ceux-ci se trouvent à de faibles concentrations.

En vue d'illustrer cette amélioration, nous avons déterminé la courbe d'étalonnage de la butylamine en fonction de la concentration sur Célite 1350 imprégnée de squalane.

Nous avons utilisé la butylamine en solution méthanolique, la quantité injectée étant toujours de 5 μ l. Nous avons réalisé les courbes d'étalonnage "en croissance", c'est-à-dire que nous sommes partis de la solution la moins concentrée en butylamine pour arriver à la plus concentrée.

4331 - Hauteur du pic de butylamine en fonction de la quantité injectée : sensibilité de travail : 10 mv. La quantité minimale détectable sur Célite non traitée est de 0,16 μ l, celle sur Célite 1350 de 0,06 μ l (correspondant à

1,2 % pour une injection de $5 \mu 1$ ou 0,3 % pour une injection de $20 \mu 1$). Remarquons que ces quantités correspondent à une colonne non saturée d'amine, donc aux conditions les plus défavorables : les résultats sont encore améliorés en opérant l'étalonnage par quantités décroissantes.

La figure V.15 indique clairement l'amélioration due au traitement thermique.

4332 - Surface des pics en fonction de la concentration (Figure V.16) :
La surface a été calculée en multipliant la hauteur par la largeur du pic à mi-hauteur. Pour que la largeur à mi-hauteur soit inférieure à la hauteur, il suffit de $0,12 \mu 1$ avec la Célite 1350 alors qu'il faut $0,5 \mu 1$ avec la Célite non traitée.

L'amélioration est mise en évidence de façon moins nette qu'avec les hauteurs de pics. Toutefois la courbe correspondant à la Célite 1350 passe plus près de l'origine de sorte que l'anomalie d'ordre quantitatif signalée au chapitre III se trouve presque totalement supprimée sur Célite 1350 surtout en exploitant les chromatogrammes par la méthode de la mesure de la surface des pics, réputée généralement plus rigoureuse que la mesure des hauteurs.

TABLEAU V.9
Dosage de la Butylamine

Célite 1350° C				Célite non traitée			
Quantité injectée ($\mu 1$)	Hauteur du pic (mm)	Largeur du pic à mi-hauteur (mm)	Surface (mm^2)	Quantité injectée ($\mu 1$)	Hauteur du pic (mm)	Largeur du pic à mi-hauteur (mm)	Surface (mm^2)
0,06	3,5	30	105	0,06	-	-	-
	3,25	30	97,5		-	-	-
0,08	7,5	19	142	0,08	-	-	-
	8,5	18,5	157		-	-	-
0,12	16	12,5	200,5	0,12	Non mesurable	-	-
	15,5	12,5	193,75			-	-
0,16	33,5	8,75	293,125	0,16	2,6	52	135
	32,5	9	292,5		2,6	52	135
0,25	55	7,8	429	0,25	6	44	264
	56	7,7	444		6,6	44	290
0,33	100	7,1	710	0,33	15,5	32,5	504
	96	7,2	691,2		15	33	495
	102	7	714				
0,50	170	6,6	1122	0,50	41	14,5	594,5
	162	6,7	1085		41,5	14,5	601,75
	172	6,5	1118				
0,66	252	6,5	1638	0,66	129	6,7	864,3
	260	6,5	1690		121,5	7,7	935,6

Le traitement thermique permet donc de détecter des quantités notablement plus faibles d'amine, l'adsorption étant fortement diminuée. Cette amélioration dans la détection permet une analyse quantitative bien meilleure dans le cas des faibles pourcentages de solutés spécifiques.

- 4. 4. - Conclusion.

Par traitement thermique nous avons donc amélioré considérablement trois supports, l'un très mauvais, l'autre mauvais, le troisième déjà bon pour l'analyse des produits polaires.

Nous avons remarqué qu'après ce traitement, leur classification reste sensiblement la même. L'amélioration se fait progressivement avec la température de chauffage, cette dernière étant toutefois limitée par l'effondrement de la porosité du solide, voire même par sa tendance au ramollissement.

Le débit du gaz porteur doit-être adapté au support de façon à travailler aussi près que possible de l'optimum d'efficacité. Il doit être diminué pour un support donné, quand la température de chauffage augmente.

- 4. 4. 1) Stabilité du traitement

Nous avons montré la stabilité des effets du traitement par deux expériences. D'une part, des essais repris cinq mois après la fabrication d'une colonne conduisent aux mêmes résultats. D'autre part, un matériau (C 22) chauffé à 1300° a été porté à l'ébullition dans l'eau pendant une journée sans modification pratique des chromatogrammes.

- 4. 4. 2) Essais d'explication

SCHOLZ (12) a chauffé certains supports jusqu'à 900° et il explique les changements constatés par l'influence de l'eau. D'après cet auteur, l'eau existe dans les gels de silice et, par analogie, dans le Chromosorb P sous forme d'eau adsorbée physiquement et d'eau chimisorbée (qui donne naissance aux SiOH). En augmentant progressivement la température de chauffage du Chromosorb P, il considère qu'on enlèverait d'abord l'eau adsorbée puis l'eau chimisorbée. Le départ de l'eau adsorbée physiquement augmenterait l'activité de l'adsorbant en libérant des groupes hydroxyles. Le fait d'enlever l'eau chimisorbée réduirait le nombre des hydroxyles et désactiverait ainsi le support vis à vis de la liaison hydrogène.

SCHOLZ estime que la perte de surface intervient peu dans la baisse d'activité, la cause fondamentale étant la réduction du nombre des hydroxyles superficiels. L'analyse infra-rouge met d'ailleurs en évidence la perte d'eau à 900° C.

A l'inverse de ceux employés par SCHOLZ, nos traitements beaucoup plus énergiques modifient profondément la texture des supports.

STOBER (14) affirme que l'eau adsorbée physiquement et chimiquement est enlevée en chauffant le quartz jusqu'à 1000°, et l'on peut penser qu'il en est de même pour nos produits.

La très forte baisse d'activité que nous avons constatée s'expliquerait alors en partie par la perte de l'eau adsorbée mais surtout par l'effondrement de la surface spécifique. La discussion que nous entreprendrons au chapitre VIII viendra d'ailleurs corroborer cette explication.

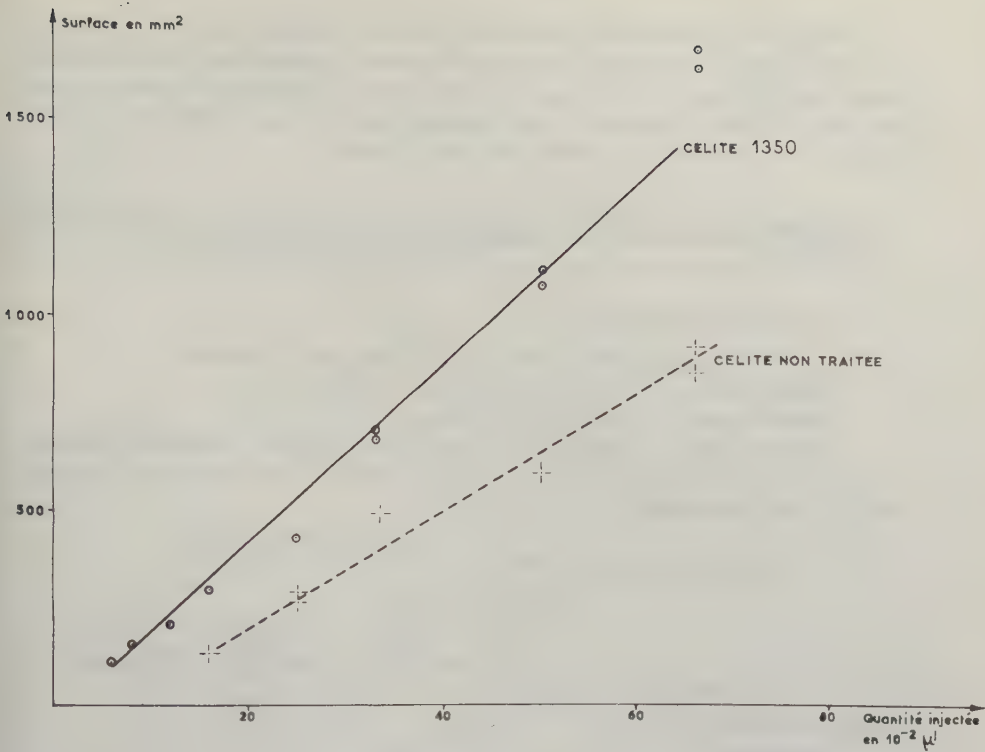


Figure V.16

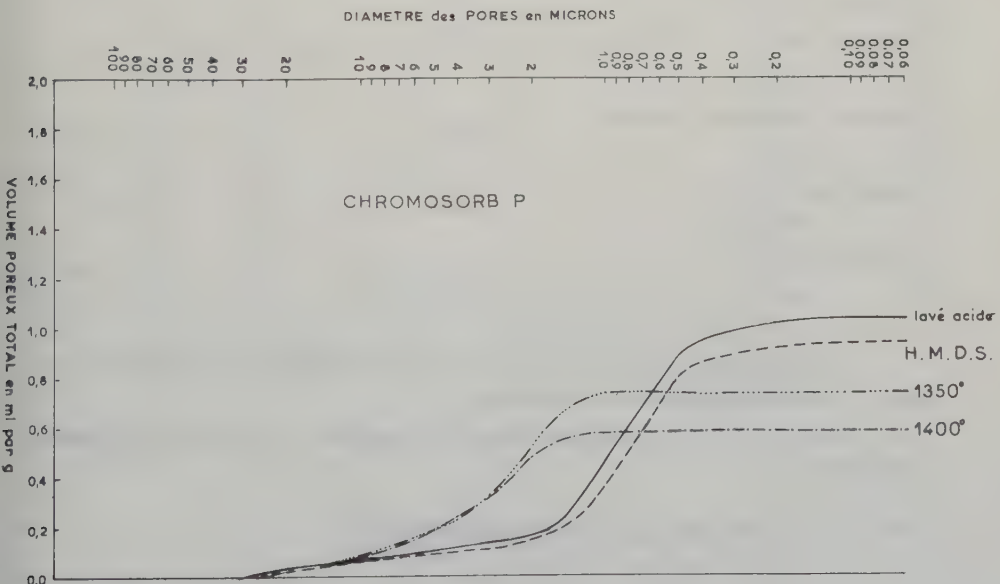


Figure V.17

Mais par ailleurs notre hypothèse semble confirmée par le fait qu'après avoir chauffé un support à 850° pendant 70 heures, puis 140 heures, les essais chromatographiques réalisés après imprégnation ne conduisent à aucune amélioration sensible. Cependant, cette température est peu différente de celle employée par SCHOLZ et entraîne une perte d'eau.

5 - COMPARAISON DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DU TRAITEMENT A L' HMDS.

- 5. 1. - Cas du Chromosorb P.

Les expériences ont été faites sur les matériaux suivants :

- Chromosorb P lavé à l'acide (Johns MANVILLE),
- Chromosorb P traité à l' HMDS,
- Chromosorb P chauffé soit à 1400, soit à 1450° C pendant 6 heures.

Dans tous les cas, même après ces chauffages, l'imprégnation a été réalisée de façon satisfaisante.

- 5. 1. 1.) Modification de la texture.

TABEAU V.10

	P non traité	P HMDS	P 1400	P 1450
Diamètre moyen des pores (micron)	0,8	0,7	2,5	3
Poids de support nu par colonne (g)	6,41			9,25
Porosité totale (ml/g)	1,04	0,94	0,73	0,57
Porosité totale par colonne (ml)	6,67			5,27
Surface spécifique (m ² /g)	2,80			0,20
Surface totale (m ²)	17,95			1,85

Le traitement à l' HMDS ne modifie pas sensiblement la porosité du support à l'inverse du traitement thermique.

La figure V.17 donne la courbe de répartition de pores des différents matériaux.

- 5. 1. 2.) Comparaison des chromatogrammes.

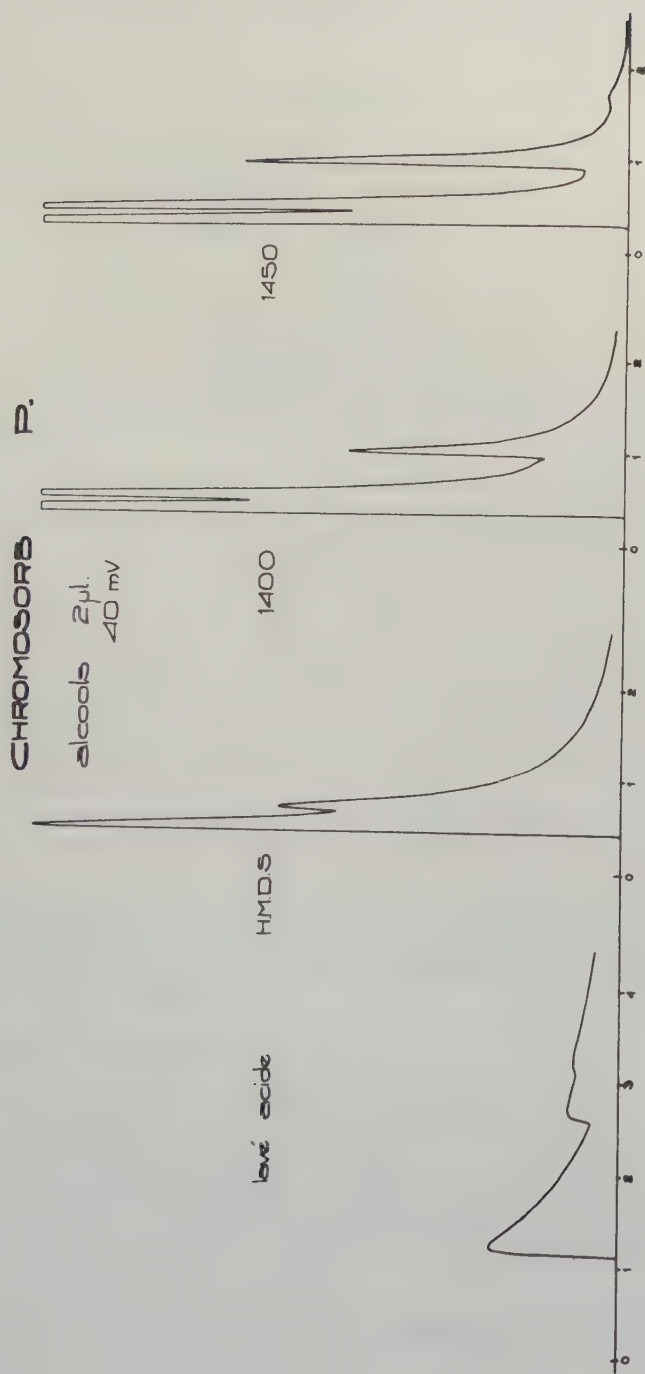


Figure V.18

+

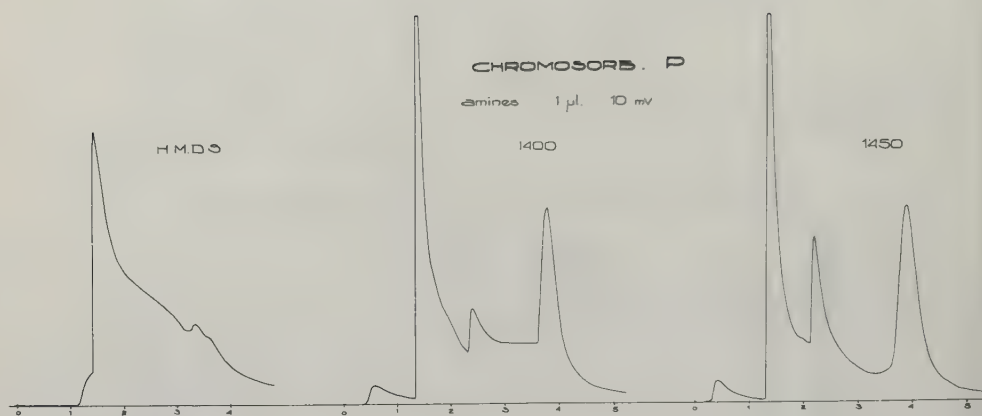


Figure V.19

- 5121 - Mélange d'hydrocarbures - Les efficacités ont été déterminées sur l'hexane avec un débit d'hydrogène de 3 l/h à 62° C, pour un mètre de colonne.

TABLEAU V.11

P non traité	915 plateaux
P HMDS	760
P 1400	680
P 1450	560

Les traitements à l' HMDS et thermique provoquent tous deux une baisse d'efficacité de la colonne. Le traitement thermique conduit pourtant à la baisse la plus sensible.

- 5122 - Mélange d'alcools - Nous n'obtenons pratiquement aucune séparation sur Chromosorb P lavé à l'acide. On constate une amélioration sur Chromosorb P HMDS mais la résolution des pics est incomplète, aussi bien pour une injection de 2 μ l qui fournit deux pics seulement que pour une injection de 5 μ l. Cette amélioration est beaucoup plus forte sur Chromosorb P 1400 et 1450° C comme le montrent les chromatogrammes de la figure V.18.

- 5123 - Mélange d'amines - Nous n'obtenons ici aussi aucune séparation sur Chromosorb P lavé à l'acide. Le traitement à l' HMDS permet d'observer des pics séparés mais sans retour de l'enregistreur à la ligne de base entre deux pics pour une injection de 5 μ l. Par contre la séparation est nulle pour une injection d'un μ l.

Le Chromosorb P chauffé à 1400° et surtout à 1450° fournit des chromatogrammes bien meilleurs, même pour une injection d'un μ l. (Figure V.19)

CONCLUSION : La comparaison entre les traitements thermique et à l' HMDS pour le Chromosorb P fait ressortir l'avantage du traitement thermique du point de vue de la qualité des chromatogrammes, malgré une chute d'efficacité plus marquée.

- 5. 2. - Cas du Chromosorb W.

Les matériaux de départ ont été :

- Chromosorb W lavé à l'acide (Johns MANVILLE),
- Chromosorb W traité à l' HMDS,
- Chromosorb W chauffé 6 h, soit à 1300, soit à 1350° C.

Sur l'échantillon traité à 1350°, nous ne pouvons pas réaliser l'imprégnation; nous ne considérerons donc par la suite que le support traité à 1300°.

- 5. 2. 1.) Modification de la texture.

La figure V.20 donne la courbe de répartition de pores des différents matériaux.

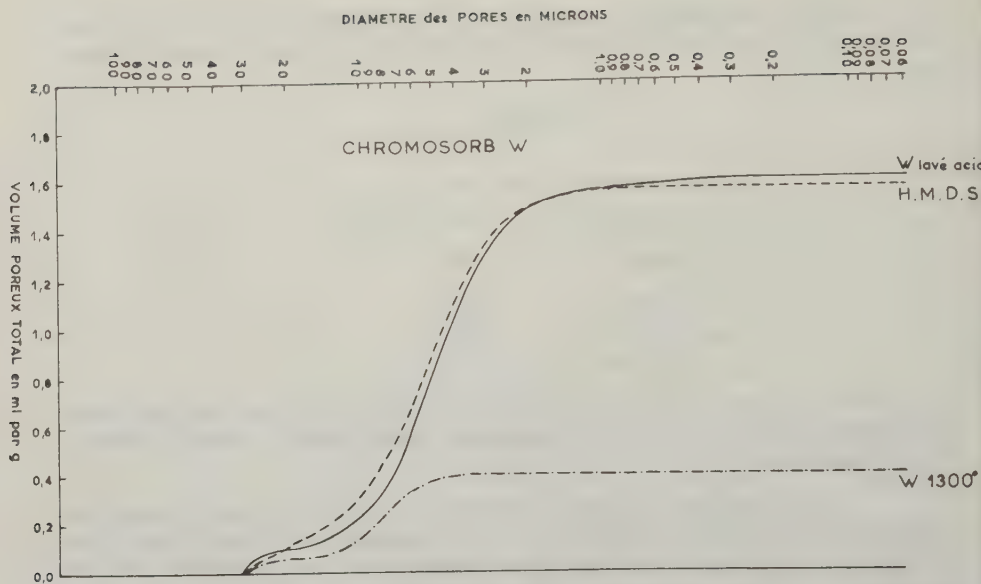


Figure V.20

TABLEAU V.12

	W non traité	W HMDS	W 1300
Diamètre moyen des pores (micron)	5	5	10
Poids de support nu par colonne (g)	4,00		8,03
Porosité totale (ml/g)	1,56	1,54	0,40
Porosité totale par colonne (ml)	6,24		3,21
Surface spécifique (m ² /g)	0,91		0,14
Surface totale (m ²)	3,64		1,12

- 5. 2. 2.) Comparaison des chromatogrammes : dans les conditions habituelles:

- 5221 - Mélange d'hydrocarbures - Efficacité déterminée sur l'hexane au débit d'hydrogène de 3 l/h pour un mètre de colonne à 62° C.

TABLEAU V. 13

W non chauffé	740 plateaux
W HMDS	795
W 1300	270

CHROMOSORB W

alcools 2 μ l. 40 mV

lavé acide

H.M.D.S.

1300

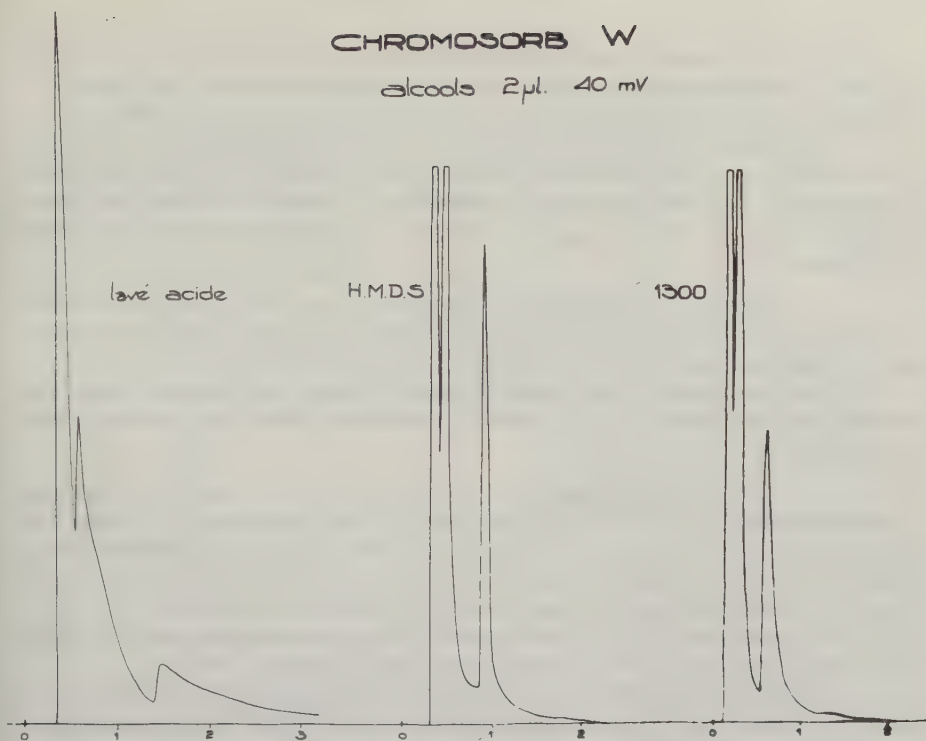


Figure V.21

CHROMOSORB W

amines 1 μ l. 10 mV

H.M.D.S.

1300

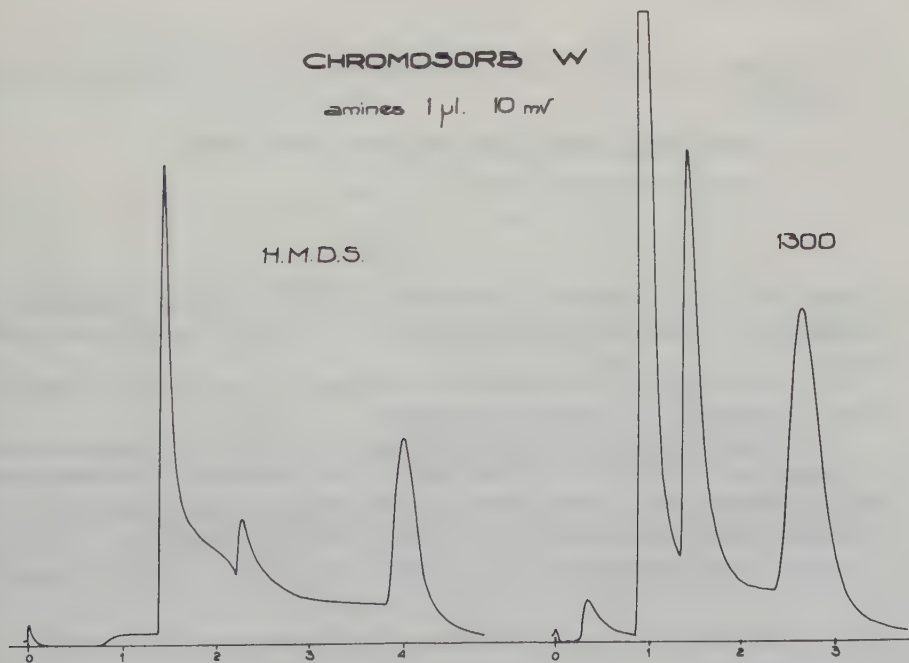


Figure V.22

Le traitement thermique dégrade considérablement l'efficacité de la colonne. Contrairement à ce que nous avons constaté pour le Chromosorb P, on observe une différence d'efficacité en faveur du traitement à l'HMDS.

L'étude statistique que nous avons effectuée à propos des déterminations d'efficacité (15) a cependant montré que cet écart n'est pas significatif. Par ailleurs, les lots initiaux de Chromosorb W (traité à l'HMDS et lavé à l'acide) ne sont certainement pas les mêmes, ce qui peut expliquer cette petite différence.

- 5222 - Mélange d'alcools - Le Chromosorb W lavé à l'acide donne une séparation des pics chromatographiques mais ceux-ci ne sont pas symétriques ni pour une injection de 5 μ l, ni à plus forte raison pour 2 μ l.

Les traitements à l'HMDS suppriment presque complètement cette dissymétrie et conduisent à des résultats comparables à ceux du traitement thermique (Figure V.21).

- 5223 - Mélange d'amines - Le Chromosorb W conduit à un mauvais chromatogramme. Pour une injection de 5 μ l les traitements à l'HMDS et thermique conduisent, au point de vue traînée des pics, à des résultats identiques. Nous préférons pourtant dans ce cas le traitement à l'HMDS qui, en raison de sa plus grande efficacité, fournit une séparation bien supérieure.

Mais pour une injection d'un microlitre, le traitement thermique conduit à un meilleur résultat que le traitement à l'HMDS (Figure V.22).

La comparaison entre les traitements à l'HMDS et thermique du Chromosorb W montre donc l'intérêt du traitement à l'HMDS pour des concentrations relativement importantes (bonne séparation, bonne efficacité) et du traitement thermique pour des concentrations plus faibles (séparation meilleure, mais efficacité moindre).

6 - EXPRESSION QUANTITATIVE SOMMAIRE DE L'INFLUENCE DES TRAITEMENTS -

- Activité de l'ensemble support-phase stationnaire

Le volume de rétention relatif :

$$\alpha = \frac{t'_R(A)}{t'_R(B)}$$

pourrait servir à caractériser quantitativement les effets des traitements, à condition que la quantité de phase stationnaire et la quantité injectée soient constantes.

Le choix du couple de solutés A et B dépend de l'activité et de la spécificité de l'ensemble support-phase stationnaire.

Le couple benzène-hexane a l'avantage de pouvoir être utilisé avec tous les supports. Le tableau V.14 donne les résultats obtenus pour un certain nombre de colonnes. Nous avons injecté 5 μ l de notre mélange d'hydrocarbures, la quantité de phase stationnaire était constante dans tous les cas.

TABLEAU V.14

SUPPORT	$\alpha \frac{\text{Benzène}}{\text{Hexane}}$
Sterchamol non chauffé	1,84
	1,85
Sterchamol 1250	1,48
	1,47
P non chauffé	1,57
	1,58
P HMDS	1,49
	1,47
P 1400	1,47
	1,46
P 1450	1,46
	1,45
C 22 non chauffé	1,49
	1,56
C 22 1350	1,47
	1,45
C 22 1400	1,47
	1,47
C 22 1450	1,45
	1,47
Célite non chauffée	1,49
Célite 1300	1,45
Célite 1350	1,46
	1,46
W non traité	1,49
	1,48
W HMDS	1,46
	1,45
W 1300	1,46
	1,46

On constate une décroissance d' α assez nette du fait des différents traitements. L'ensemble des supports que l'on peut considérer comme étant suffisamment modifiés pour réduire fortement les interactions soluté-support

fournit une valeur d' α constante et voisine de 1,45 à 1,47. Rappelons que, dans le cas du Sterchamol, α variait de 5,20 à 1,61 pour des imprégnations respectives de 0 à 30 %.

Avec les supports les plus inertes, on peut utiliser un couple de solutés capables d'interactions spécifiques plus importantes. Nous avons employé le couple butylamine-diéthylamine.

TABLEAU V.15

Support	Quantité injectée	Numéro de l'injection	α $\frac{\text{butylamine}}{\text{diéthylamine}}$
P HMDS	5 μ l	1	2,45
		2	2,15
		3	1,87
P 1400	5 μ l	1	1,81
		3	1,67
		4	1,65
		5	1,62
P 1450	5 μ l	1	1,76
		2	1,62
		3	1,62
P 1450	1 μ l	1	1,85
		2	1,65
Célite non traitée	5 μ l	2	1,66
Célite 1350	5 μ l	1	1,65
		2	1,65
W lavé acide	5 μ l	1	2,00
		2	1,74
W 1300	5 μ l	1	1,67

Dans ce test extrêmement sévère, nous constatons qu' α varie de façon importante non seulement avec le traitement, mais aussi avec la quantité injectée et le nombre d'injections. Ceci montre à quel point, avec ces solutés spécifiques, le traitement subi est encore insuffisant.

7 - ANNEXE - La brique Li 23 comme support de chromatographie gaz-liquide.

Au cours d'essais systématiques de divers matériaux, nous avons constaté que la brique Li 23 fabriquée par la Société Générale des Produits Réfractaires à Vénissieux (Rhône) était intéressante pour l'analyse de solutés spécifiques. Aussi, avons-nous également essayé d'améliorer ce solide par traitement

thermique.

La brique Li 23 est fabriquée à 1200° C. Elle est composée de 45 % de SiO₂, 37 % Al₂O₃, 15 % CaO, 2,5 % KOH. Sa composition chimique est donc très différente de celle des supports siliceux classiques qui renferment une proportion beaucoup plus importante de silice. Sa structure cristalline est celle de l'anorthite, CaO, Al₂O₃, 2SiO₂ ou Ca Al₂ Si₂ O₈.

Nous avons réalisé trois chauffages à 1350, 1400 et 1450° C pendant 6 heures. Le matériau traité à 1450° n'est plus utilisable par manque de porosité.

- 7. 1. - Texture des échantillons -

TABLEAU V.16

	Li 23 non traitée	Li 23 1350	Li 23 1400
Diamètre moyen des pores (micron)	6,5	6,5	7,5
Poids de support nu par colonne (g)	4,90		6,65
Porosité totale (ml/g)	0,900	0,650	0,565
Porosité totale pour la colonne (ml)	4,41		3,76
Surface spécifique (m ² /g)	0,48		0,18
Surface totale (m ²)	2,35		1,20

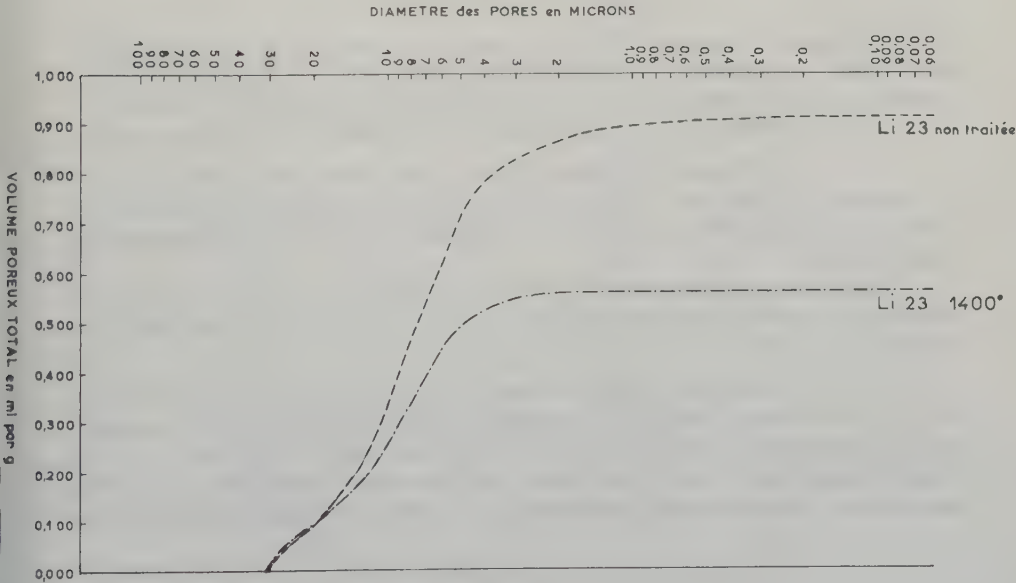


Figure V.23

La figure V.23 donne la courbe de répartition de pores de Li 23 non traitée et de Li 23 1400.

Le volume poreux de la colonne en Li 23 (4,4 ml) est plus faible que ceux des colonnes de supports siliceux classiques qui sont compris, sauf pour Porovina, entre 5,4 et 6,7 ml. Sa surface totale (2,35 m²) est voisine de celle du support ayant la plus faible surface (Gas Chrom S : 2,24 m²).

Le traitement thermique modifie peu le volume poreux total, mais diminue de moitié la surface totale.

- 7. 2. - Comportement chromatographique -

7.2.1.) Mélange d'hydrocarbures - Nous avons tracé les courbes de Van Deemter à 62° C pour la Li 23 non traitée et Li 23 1400 (déterminées pour une injection de 2 μ 1 d'hexane; figure V.24). A titre de comparaison, nous avons indiqué les efficacités obtenues avec les deux supports commerciaux se rapprochant de la Li 23 : la Célite 545 et le Chromosorb W.

TABLEAU V.17

SUPPORT	Nombre de plateaux par mètre	
	débit de 3 l/h	débit optimum
Li 23	640	660
Li 23 1400	505	550
Célite 545	700	750
Chromosorb W	740	

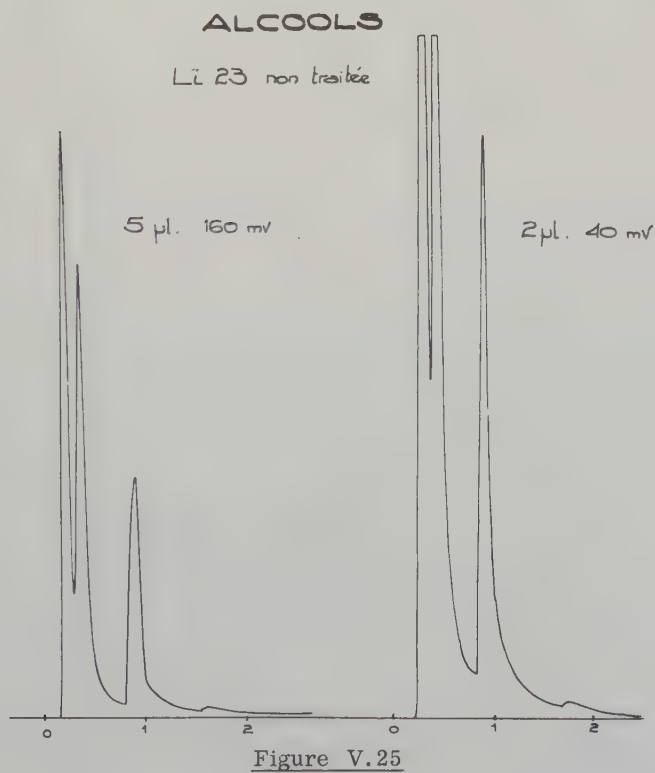
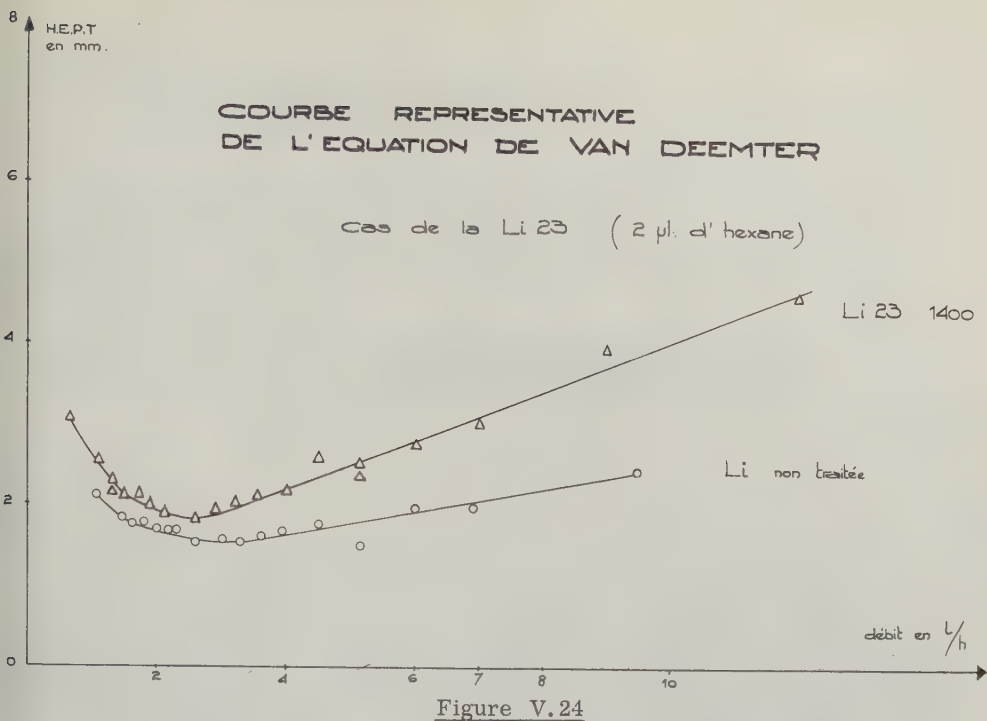
La brique Li 23 peut donc être utilisée comme support de chromatographie gaz-liquide. Elle fournit des colonnes dont l'efficacité est du même ordre de grandeur que celle obtenue à partir du Chromosorb W ou de la Célite 545.

La chute d'efficacité due au traitement thermique est relativement faible.

7.2.2.) Mélange d'alcools - (Figure V.25). Pour une injection de 5 μ 1 le chromatogramme sur Li 23 est tout à fait comparable à celui réalisé sur Célite 545. De plus le pic de propanol légèrement distordu sur Célite ne l'est plus sur Li 23.

Les chromatogrammes sur Li 23 et sur Célite sont encore pratiquement identiques lorsqu'on réduit l'injection à 2 μ 1. Par contre celui obtenu sur Chromosorb W est nettement moins bon.

7.2.3.) Mélange d'amines - (Figure V.26). Le chromatogramme obtenu sur Li 23 est encore tout à fait comparable à celui réalisé sur Célite, et meilleur que celui fourni par le Chromosorb W, pour des injections de 5 μ 1. En n'introduisant plus qu'un μ 1, la brique Li 23 se révèle meilleure que la Célite non traitée. Dans les mêmes conditions on constate une amélioration assez im-



AMINES Li 23

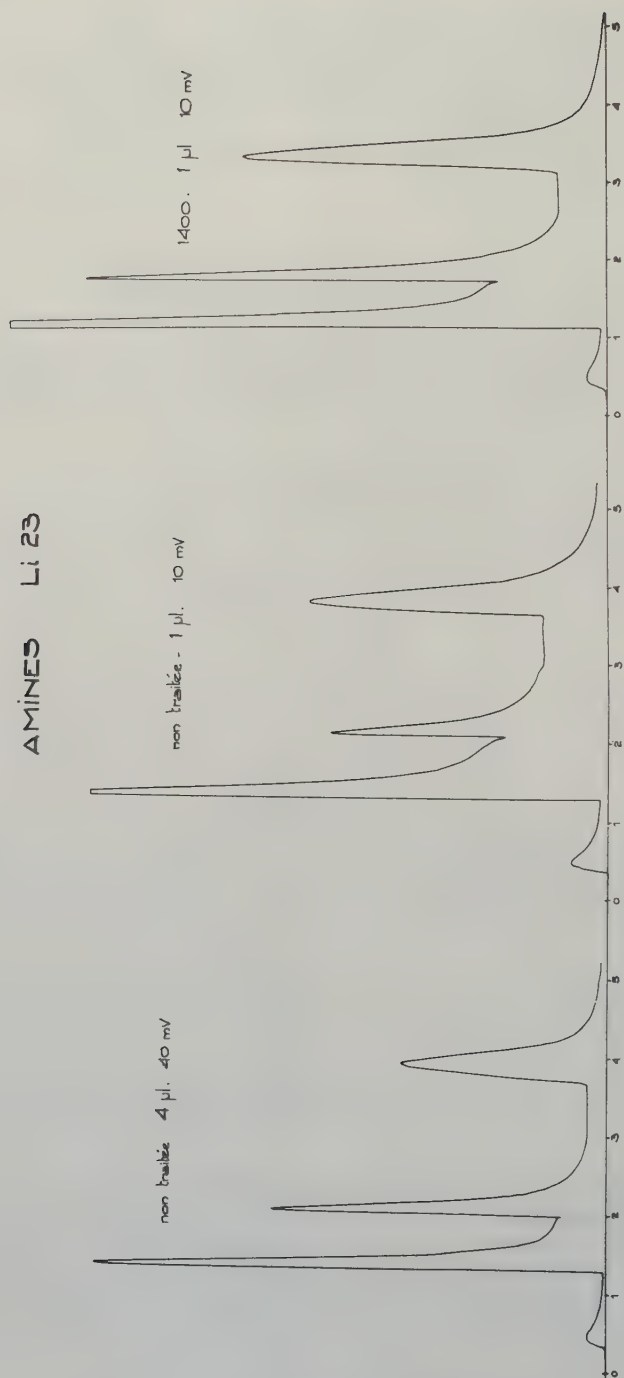


Figure V.19

portante après chauffage de la brique Li 23 à 1400° C.

Mais en dépit d'une efficacité plus forte, la qualité du chromatogramme n'est pas meilleure que celle fournie par la Célite chauffée à 1350° C.

CONCLUSION : La brique Li 23 semble donc être un support tout à fait valable pour l'analyse des solutés spécifiques. De ce point de vue, ce matériau est supérieur au Chromosorb W et a des qualités sensiblement égales à la Célite 545.

Par traitement thermique on améliore encore son aptitude à l'analyse des solutés spécifiques, sans constater une baisse importante d'efficacité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - H.S. KNIGHT
Anal.Chem. 30, (1958), 2030
- (2) - J. SERPINET
J.I.S.I.C - Paris Juin 1961 (G.A.M.S. Ed.) p.307
- (3) - E.C. OMEROD, R.P.W. SCOTT
J.Chromatography 2, (1959), 65
- (4) - T. ONAKA, T. OKAMOTO
Chem. et Pharm. Bull. - Japan - 10, (1962), 757
- (5) - E.D. SMITH et R.D. RADFORD
Anal.Chem. 33, (1961), 1160
- (6) - G.A. HOWARD et A.J.P. MARTIN
Biochemical J. 46, (1950), 532
- (7) - A. KWANTES et G.W.A. RIJNDERS
Gas Chromatography 1958 édité par D.H.DESTY, Academic Press
New York 1958 p.125
- (8) - H.S. KNIGHT
Anal.Chem. 30, (1958), 2030
- (9) - E.C. HORNING, MOSCATELLI et C.C. SWFFLY
Chem. and Ind. (1959), 751
- (10) - J. BOHEMEN, S.H. LANGER, R.H. PERRET et J.H. PURNELL
J.Chem. Soc. (1960), 2444
- (11) - A. LIBERTI
Gas Chromatography 1958 édité par D.H.DESTY, Academic Press
New York 1958 p.214
- (12) - R.G. SCHOLZ
Thèse Ph.D. Université de Purdue, 1961
- (13) - Yuzi TAKAYAMA
Kagyo Kagaku Zasshi 64, (1961), 803
- (14) - W. STÖBER
Kolloid. Z 145, (1956), 17
- (15) - G. BLANDINET
Diplôme d'Etudes supérieures de Sciences Physiques - Lyon, Avril
1964
- (16) - G. BLANDINET, J.P. ROBIN
J. of Gas Chromatography 2, (1964) 225.

VI - L'Alumine

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le traitement thermique améliorerait de façon notable les supports siliceux usuels vis à vis de l'analyse des solutés spécifiques. Mais on peut penser aussi que les nombreuses impuretés de ces matériaux sont susceptibles d'avoir une certaine influence sur leurs propriétés adsorbantes. Il était donc intéressant de disposer d'un support chimiquement mieux défini.

Quelques essais exploratoires sur le gel de silice ont montré que le volume poreux de ce matériau s'effondrait très rapidement pour des traitements thermiques relativement modérés.

Nous avons préféré choisir l'alumine activée dont les propriétés texturales ont permis de travailler dans une plus large gamme de températures.

De nombreux auteurs avaient déjà tenté d'employer ce matériau comme support de chromatographie. Certains comme Mc KENNA (1) et MORROW (2) modifient l'alumine avec des traces de phase stationnaire. SCOTT la désactive avec de l'eau (3) ou avec de la soude (4) après l'avoir préalablement chauffée à des températures inférieures à 1000° C. Ces modifications étaient apportées à l'alumine en vue de son utilisation comme support de chromatographie gaz-solide.

HALASZ (5) imprègne de façon importante l'alumine préalablement calcinée à 400°. Il appelle "phase stationnaire active" le système formé d'un solide adsorbant et d'un liquide stationnaire. De notre côté nous voulions définir dans quelle mesure l'alumine conviendrait comme support de chromatographie gaz-liquide. Ceci nous a permis simultanément d'étudier l'évolution d'un support de chromatographie gaz-solide à un support de chromatographie gaz-liquide.

1 - ORIGINE DES PRODUITS ETUDIES -

Nous disposons de deux aluminés activées de la Société PECHINEY - SAINT-GOBAIN : les aluminés A et S.

2 - COMPOSITION CHIMIQUE -

Elle est indiquée dans le tableau VI.1.

TABLEAU VI.1

	A	S
Si en % sur sec à 300° C	0,006 à 0,012	0,010 à 0,020
Fe - - -	0,025 à 0,035	0,020 à 0,030
Ti - - -	0,003 à 0,005	0,003 à 0,005
P - - -	0,0005	0,0005
V - - -	0,0005	0,0005
Na ₂ O caustique soluble	0,3 à 0,5	≤ 0,01
Na ₂ O total	0,5 à 0,7	0,05 à 0,09

Les deux échantillons diffèrent surtout par leur teneur en soude. Les essais furent effectués sur l'échantillon A, l'échantillon S n'ayant fait l'objet que d'essais de comparaison en vue d'une vérification. Nous n'avons pas obtenu de différence notable.

3 - TRAITEMENTS THERMIQUES -

Nous avons chauffé l'alumine pendant six heures à des températures comprises entre 520 et 920° dans un four électrique ordinaire, entre 1000 et 1450° dans un four en Super Kanthal. Pour modifier l'alumine à plus haute température, nous sommes partis d'un échantillon chauffé d'abord six heures à 1350°, que nous avons ensuite calciné dans un four à résistance de graphite, à l'une des températures suivantes : 1580° (deux heures), 1620° (deux heures), 1710° (une heure ou deux), 1800° (deux heures) et 1850° (une heure).

Les creusets employés étaient des réfractaires silico-alumineux jusqu'à 1450°, des creusets de molybdène dans le cas du four à résistance de graphite.

4 - SURFACES SPECIFIQUES -

Les adsorbants du genre alumine activée présentent de très grandes surfaces spécifiques (plusieurs centaines de m²/g) que nous avons déterminées à l'appareil B E T par adsorption d'azote. Nous avons eu recours au krypton pour certains échantillons traités à haute température en raison de leur faible surface. Comme d'habitude nos résultats ont été ramenés à l'élément de colonne (tableau VI-2).

TABLEAU VI.2
Surface des échantillons d'alumine

Température du traitement en ° C	Surface (m ² /g)	Adsorbat	Poids de support nu par colonne (g)	Surface totale par colonne (m ²)
Non chauffée	400	N ₂		
520°	170	N ₂	9,40	1600
720°	135	N ₂	9,40	1270
920°	85	N ₂	9,50	808
1100°	26,4	Kr	9,21	243
1200°	5,7	Kr	9,50	54
1350°	3,7	Kr	10,40	38
1450°	2,6	Kr	11,14	29
1580°	1,1	Kr	15,60	17
1800°	0,2	Kr	22,00	4,4
Alumine S non chauffée	250	N ₂		

Les surfaces varient énormément et l'on constate que le traitement thermique provoque un véritablement effondrement de la surface (Figure VI.1).

5 - POROSITE -

Nous avons considéré comme porosité totale le volume des pores dont les diamètres sont compris entre 30 microns et 0,06 micron.

TABLEAU VI.3
Alumine A

Température de traitement (° C)	Volume poreux total (ml/g)	Poids de support nu par colonne (g)	Volume de pores pour une colonne (ml)	Diamètre moyen de pores (μ)
720°	0,180			non défini
1350°	0,530	10,40	5,51	0,35
1450°	0,470	11,14	5,24	0,45
1620°	0,260	15,60	4,16	0,6
1800°	0,100	22,00	2,20	0,8

Le faible volume poreux de l'alumine traitée à 720° s'explique par nos limites expérimentales, une partie importante des pores devant avoir un diamètre inférieur à 0,06 micron. Il est probable que le volume poreux total réel est bien supérieur.

SURFACE ALUMINE A

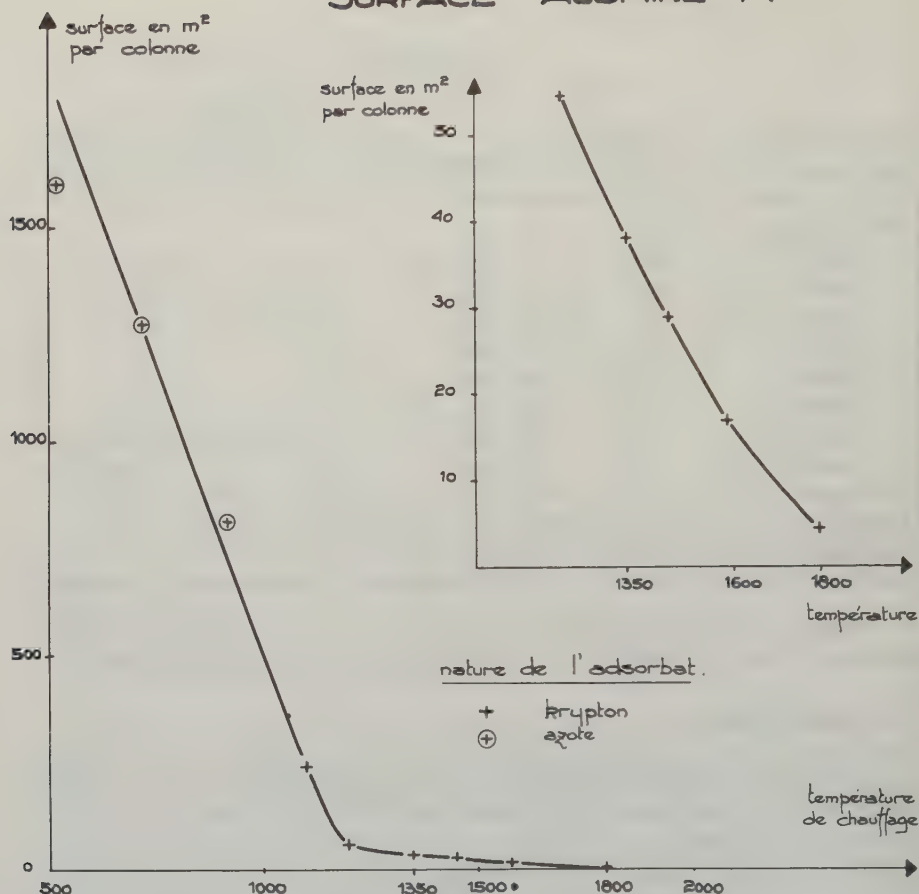


Figure VI.1

Pour les aluminés 1350 et 1450 les volumes poreux sont assez voisins de ceux trouvés pour les supports siliceux classiques (environ 6 ml par colonne). Ils sont rapidement plus faibles pour des températures de chauffage supérieures.

La figure VI.2 donne la répartition de pores des différents matériaux.

6 - MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE SPECIFIQUE DE L'ALUMINE.

Nous avons employé des colonnes d'alumine 1200 et d'alumine 1150 non imprégnées sur lesquelles nous avons injecté le mélange d'hydrocarbures, la température étant de 62° C et le débit de 3 l/h. En faisant varier la quantité injectée, nous constatons une variation beaucoup plus sensible pour la distance de rétention du benzène, que pour celles des hydrocarbures saturés (Figure VI.3). Ceci pourrait s'expliquer vraisemblablement par la saturation de sites de l'alumine responsables de l'interaction spécifique. Signalons la plus forte traînée du pic du benzène.

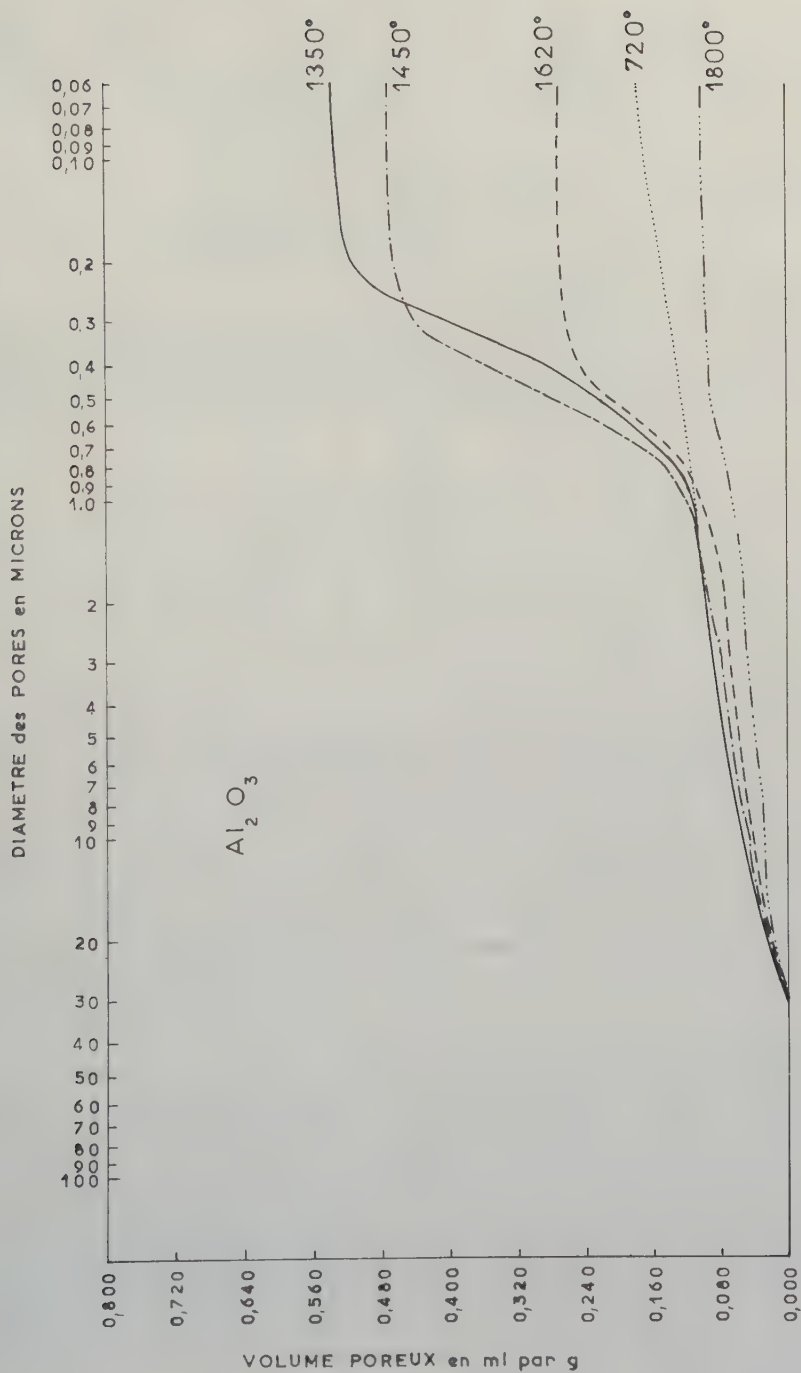


Figure VI.2

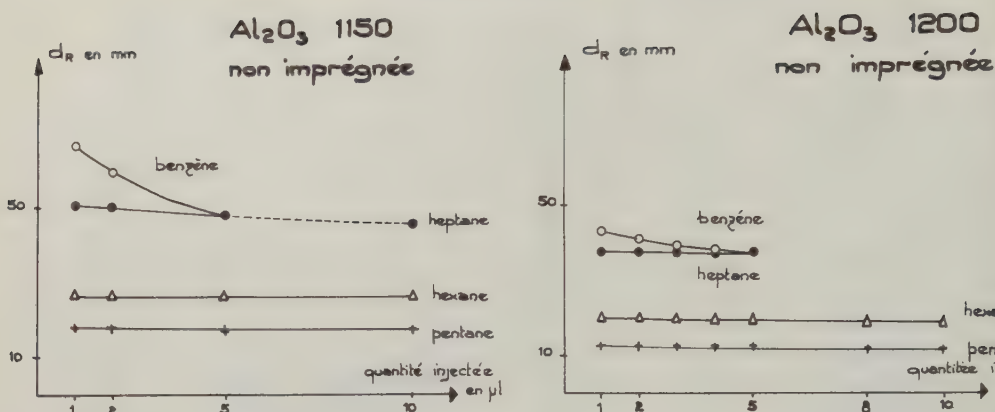


Figure VI.3

7 - COMPORTEMENT CHROMATOGRAPHIQUE -

Après chaque cuisson, nous avons constitué deux colonnes chromatographiques, l'une contenait uniquement l'alumine nue, l'autre la même alumine imprégnée de squalane.

Notre but n'était pourtant pas d'étudier l'alumine comme support de chromatographie gaz-solide, mais plutôt de préciser les contributions respectives des phénomènes d'adsorption et de partage au fur et à mesure du traitement thermique.

- 7. 1. - Etude sur alumine nue -

Nous obtenons une mauvaise séparation des hydrocarbures avec les aluminas chauffées à basse température : les temps de rétention sont très longs et tous les pics traînent beaucoup. C'est le cas pour les aluminas 520, 720, 800 et même 920° C. A partir du traitement à 1100°, les pics des hydrocarbures saturés sont presque symétriques. A cette température les pics du benzène et de l'heptane sont légèrement séparés. A 1350° on ne sépare plus benzène - heptane, le pic du benzène et de l'heptane étant par ailleurs encore dissymétrique. A 1800° nous n'obtenons plus qu'un seul pic composite. Le traitement thermique provoque d'autre part une décroissance importante des distances de rétention comme en témoigne le tableau VI.4.

TABLEAU VI.4

Alumine A non imprégnée
62° C - Débit d'hydrogène 3 l/h - Injection de 5 μ l du mélange

Température de traitement de l'alumine (° C)	d _R hexane (mm)	d' _R hexane (mm)
520	957	949
	924	916
720	435	427
	425	417
950	208	200
	220	212
1100	59	51
1200	19	11
	18	10
1450	12,5	4,5
	13	5
1580	10	2
1800	8	0

La séparation heptane - benzène semblerait témoigner d'une variation du caractère spécifique de l'alumine, puisque le benzène sort après l'heptane pour les aluminés traitées à faible température alors que les deux pics sont confondus à plus haute température.

Il semble toutefois difficile d'accorder une valeur à cette constatation car les temps de rétention du benzène varient avec la quantité injectée et nous pourrions avoir, pour les plus faibles surfaces, saturation de sites responsables de l'interaction spécifique du benzène. Par ailleurs, l'efficacité diminue quand la température de calcination croît.

Certains résultats pourraient présenter un intérêt pratique, ainsi nous pouvons séparer les hydrocarbures saturés sur alumine 1100° avec une efficacité de 930 plateaux au mètre.

Les mélanges d'alcools et d'amines sont très fortement adsorbés par suite d'interactions spécifiques avec l'alumine. A 1100°, on perçoit un signal très aplati après trois injections successives de 5 μ l d'alcools et d'amines. A 1450°, les temps de rétention sont beaucoup plus faibles mais la séparation toujours inexistante.

Il semble donc que dans nos conditions opératoires l'alumine présente peu d'intérêt comme support de chromatographie gaz-solide en raison de la forte adsorption des solutés spécifiques. Toutefois elle pourrait permettre l'analyse d'hydrocarbures saturés à haut point d'ébullition sans nécessiter de phase stationnaire.

- 7. 2. - Comparaison du volume de rétention corrigé et de la surface spécifique de l'alumine nue -

On peut classer les procédés chromatographiques utilisés pour la détermination de la surface spécifique des solides en deux grandes catégories (7).

- D'une part les techniques basées sur la détermination de l'isotherme à partir de la courbe d'élution. La surface de l'échantillon se déduit alors de l'interprétation de cette isotherme.

- D'autre part les techniques basées sur les relations qui lient les paramètres chromatographiques à la surface de l'échantillon et qui reposent sur l'emploi du volume de rétention spécifique V_g .

L'étude fondamentale de ce second groupe de techniques a été faite par CREMER (8 - 9) et par WOLF et BEYER (10) qui, en utilisant la théorie cinétique des gaz, ont relié la surface spécifique S_g au volume de rétention spécifique

$$S_g = \frac{a}{\delta} 10^{-\frac{\lambda}{4,57 T}} \cdot V_g \quad \text{en C G S}$$

avec $a = \frac{4 kT}{hv}$

h = constante de PLANCK

k = constante de BOLTZMANN

v = vitesse moyenne de la molécule

λ est l'enthalpie d'adsorption et

$$\delta = \frac{\alpha}{x} e^{-\frac{\Delta S}{R}}$$

où $\alpha < 1$ est un coefficient qui tient compte du fait que chaque collision entre une molécule et la surface ne conduit pas toujours à une adsorption,

x est le facteur préexponentiel de l'équation donnant la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire d'adsorption.

GAZIEV et ses collaborateurs (11) admettent diverses hypothèses simplificatrices et obtiennent l'équation suivante :

$$S_g = A \cdot V_g$$

A étant constant pour un soluté donné et une température donnée quel que soit l'adsorbant.

Nous avons assimilé volume de rétention spécifique et distance de rétention réduite, la température étant constante et le terme de perte de charge j étant peu différent d'une colonne à l'autre.

Nous avons tracé le graphique de la surface totale en m^2 en fonction de la distance de rétention réduite de l'hexane (Figure VI.4).

Si l'équation de GAZIEV était vérifiée on devrait trouver une droite.

En fait nous trouvons, pour les matériaux de faible surface, une portion de droite qui s'incurve ensuite progressivement quand la surface croît. La méthode de GAZIEV nécessite de se placer dans le domaine de concentration corres-

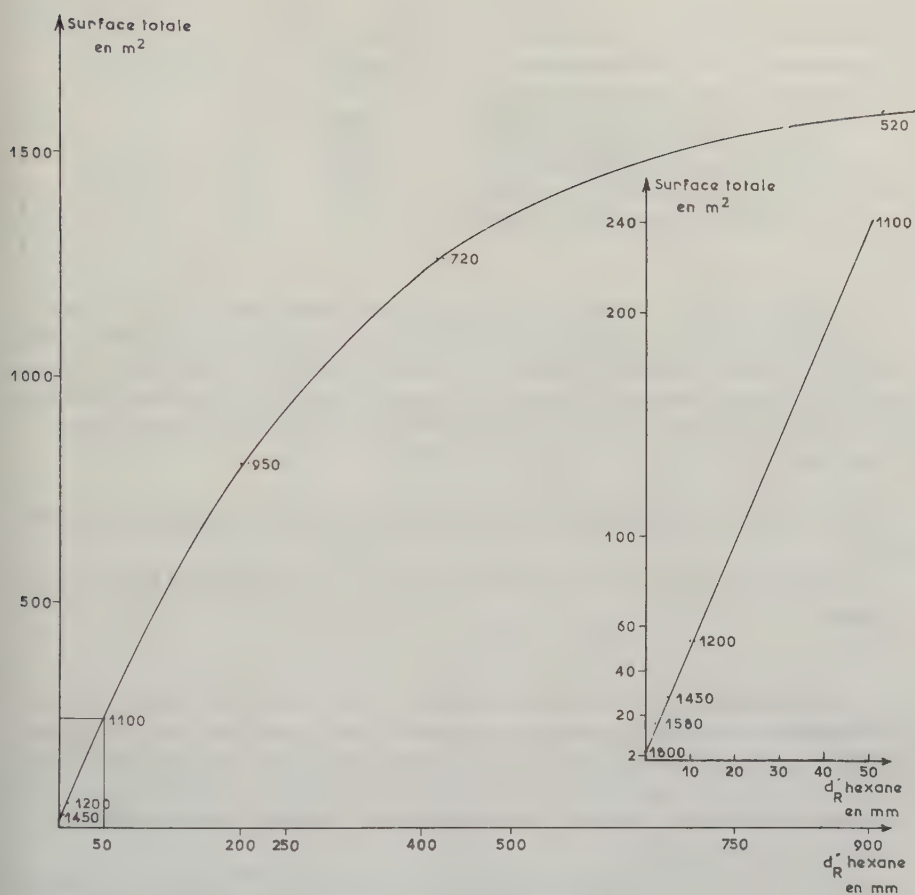


Figure VI.4

pendant à la région linéaire de l'isotherme. Pour cela il faut vérifier que V_g est indépendant de la quantité introduite.

Cette vérification effectuée pour les alumines 1150 et 1200 n'a pas été faite pour les échantillons traités aux températures inférieures et il est possible que nous ne nous trouvions plus, pour une injection de $5 \mu l$, dans la région linéaire de l'isotherme.

- 7. 3. - Etude sur alumine imprégnée -

Les supports ont été imprégnés à un pourcentage de squalane par rapport au support, qui est mentionné dans le tableau VI.5. Ce taux d'imprégnation correspond à une masse de phase stationnaire constante dans chaque colonne ($m_f = 0,75 g$ et $V_1 = 1 ml$).

TABLEAU VI.5

Température de traitement (° C)	Pourcentage de squalane	Température de traitement (° C)	Pourcentage de squalane
520	8,0	1350	7,2
720	8,0	1450	6,8
920	7,9	1580	4,8
1100	8,0	1800	3,4
1200	7,9		

Dans tous les cas nous avons obtenu une séparation correcte pour les hydrocarbures. Toutefois, avec les alumines traitées à 520°, 820° et même 1100°, une légère traînée se manifeste pour le pic de l'hexane et surtout celui du benzène. Nous constatons de plus une inversion pour le pic du benzène : celui-ci sort en quatrième position dans le cas des alumines 520, 850 et 1000 et en troisième position à partir du traitement à 1100°.

- 7. 3. 1.) Influence des phénomènes d'adsorption en chromatographie de partage -

La théorie ne fait pas intervenir l'influence du support dans les temps de rétention :

$$(V_R^0)' = K_S V_1$$

En imprégnant divers matériaux d'une même quantité de phase stationnaire, on devrait donc obtenir, dans des conditions opératoires identiques, des distances de rétention constantes pour un soluté déterminé. En pratique, l'étude que nous avons effectuée sur toute une gamme d'alumines calcinées, montre comment ces temps de rétention (ou distances de rétention) peuvent varier avec le support employé (6).

La figure VI.5 donne la variation des distances de rétention de l'hexane en fonction de la température de calcination pour l'alumine imprégnée (courbe A) et l'alumine nue (courbe B).

La courbe A peut être considérée comme une résultante de l'intervention simultanée des phénomènes de partage et d'adsorption, alors que la courbe B correspond à la seule chromatographie d'adsorption. L'adsorption cesse pratiquement de se manifester dans le cas de l'alumine calcinée à haute température.

C'est alors seulement qu'on réalise avec l'alumine imprégnée une vraie chromatographie de partage. L'imprégnation de l'alumine chauffée plus modérément diminue la contribution des phénomènes d'adsorption et ceci se traduit par une diminution des temps de rétention par rapport à l'alumine nue, diminution d'autant plus importante que la calcination a été opérée à plus basse température.

L'influence des phénomènes d'adsorption semble donc être fonction de la surface du support. Toutefois l'importance de l'adsorption dépend de nombreux

d_R hexane
en mm.

DISTANCE DE RETENTION
REDUITE SUR ALUMINE
IMPREGNEE ET NON
IMPREGNEE EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE
DE CALCINATION

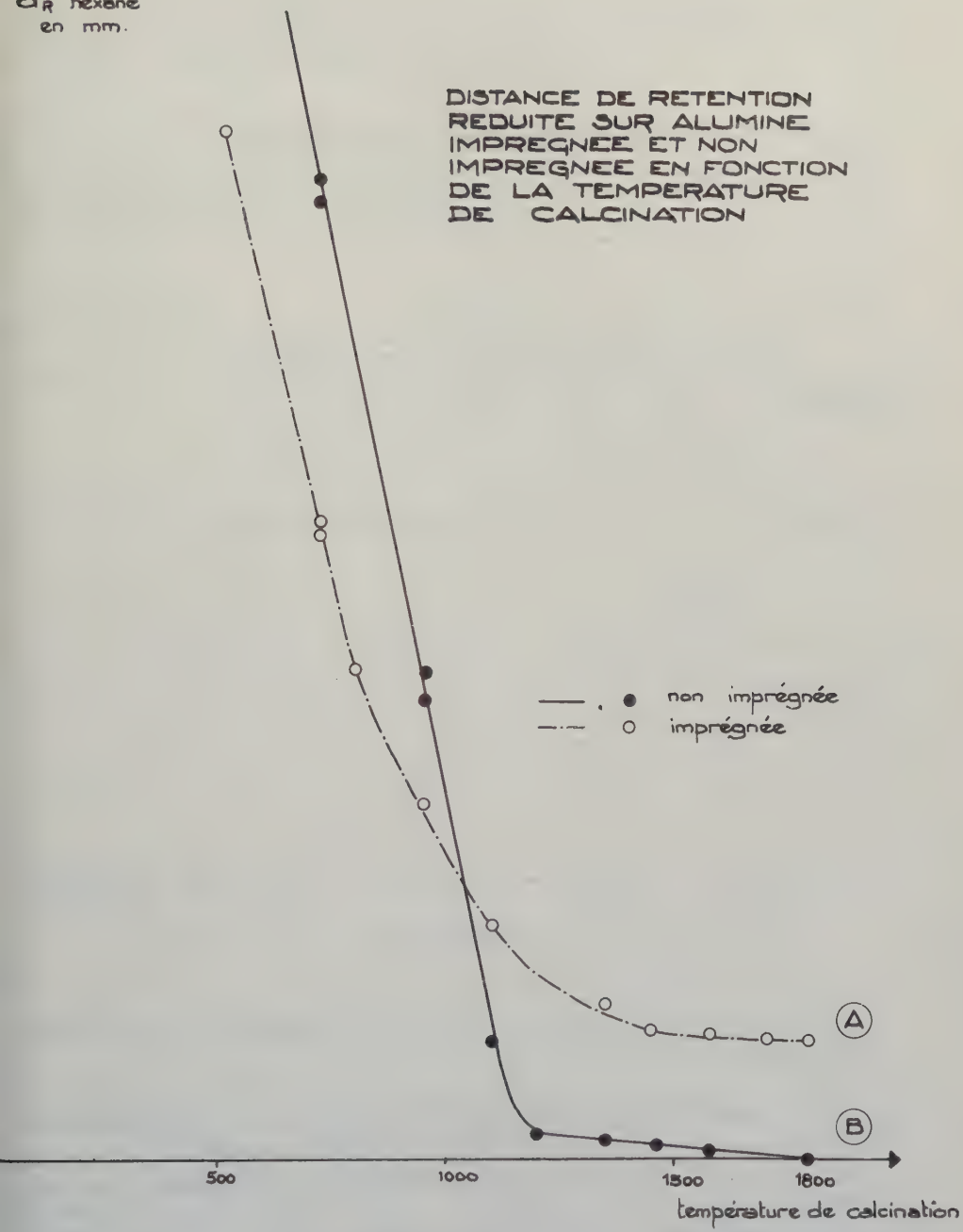


Figure VI.5

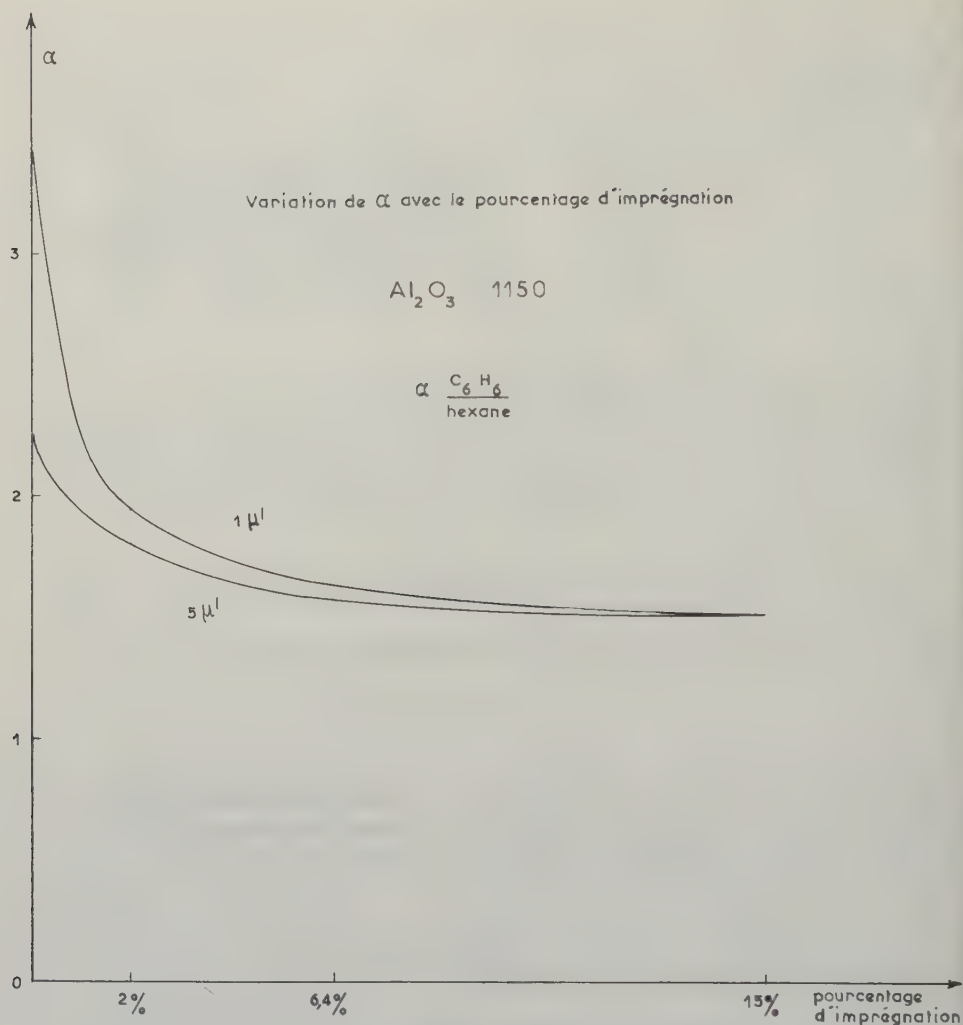


Figure VI.6

autres facteurs comme l'activité de la surface, l'importance de l'imprégnation et la quantité injectée.

- 7. 3. 2.) Importance du pourcentage d'imprégnation et de la quantité injectée.

La figure VI.6 donne les variations du facteur de séparation α du couple benzène-hexane en fonction de la quantité injectée et du pourcentage d'imprégnation.

α diminue quand le pourcentage d'imprégnation croît, les effets du support étant progressivement masqués par la phase stationnaire.

En raison de la saturation progressive des sites, la volatilité relative

α est d'autant plus élevée que la quantité injectée est plus faible. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux observés dans le cas du Sterchamol (Chap. III Figure III.3). La volatilité relative limite à laquelle on aboutit ici est $\alpha = 1,50$ traduisant la subsistance d'interactions soluté-support.

- 7. 3. 3.) Courbes de Van Deemter de quelques échantillons imprégnés.

Nous avons tracé les courbes de Van Deemter pour un certain nombre de colonnes afin de travailler dans les meilleures conditions d'efficacité (Fig. VI.7) Le soluté utilisé était l'hexane, la quantité injectée $1 \mu l$.

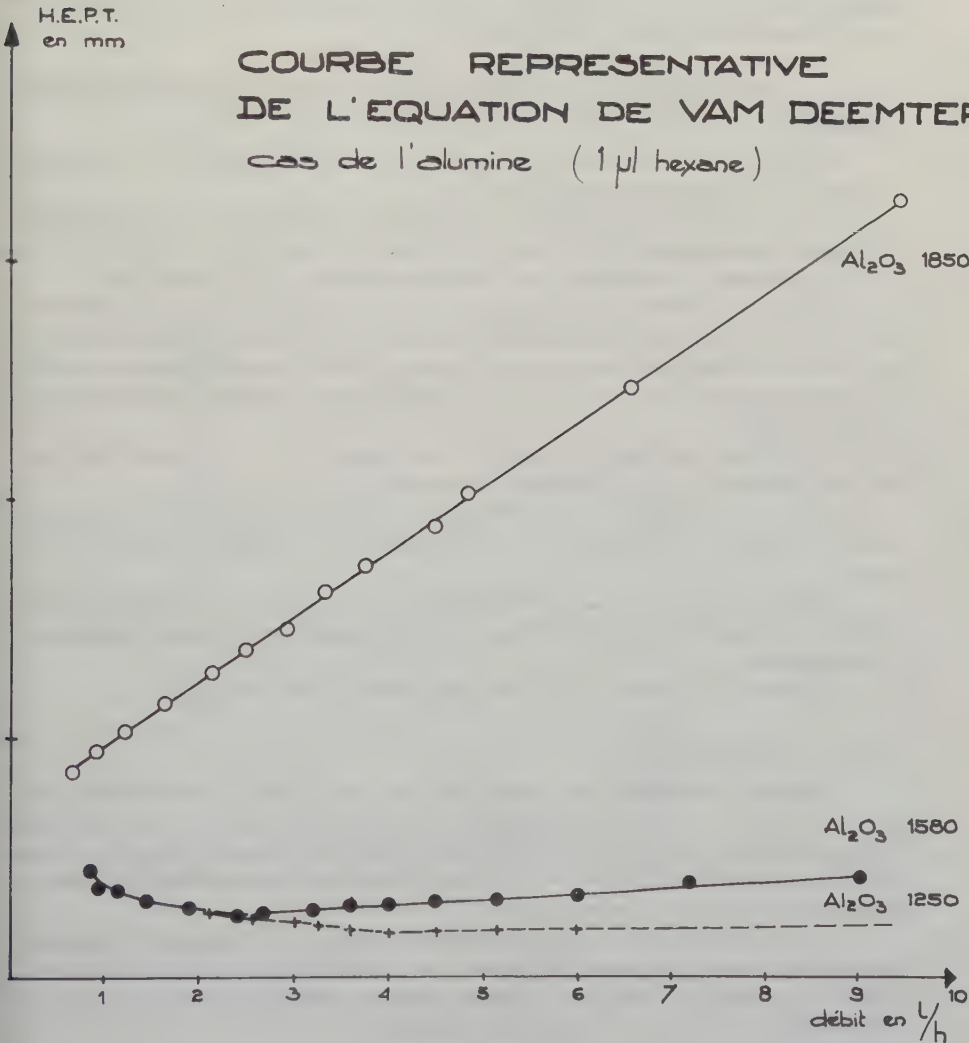


Figure VI.7

Les courbes sont très peu différentes pour les colonnes 1000, 1250, 1580 et même 1710°. Ces courbes présentent un maximum de plateaux théoriques d'environ 1000 pour un mètre de colonne, c'est-à-dire tout à fait comparable aux meilleures colonnes faites à partir des supports classiques.

Le débit optimal diminue quand la température du traitement thermique augmente. Il est voisin de 4 l/h pour l'alumine 1250 et seulement de 2,5 l/h pour l'alumine 1580. La courbe correspondant à l'alumine 1850 est très différente des précédentes. Elle présente une pente élevée dont le minimum correspond à un débit inférieur à 0,7 l/h. L'efficacité obtenue dans ce cas est très mauvaise (130 plateaux à 3 l/h - 230 à 0,7 l/h).

Du seul point de vue de l'efficacité il semble donc que le traitement soit valable jusqu'à 1710°. Nous obtenons dans ces conditions des chromatogrammes assez remarquables pour les hydrocarbures.

- 7. 3. 4.) Analyse des solutés spécifiques sur colonnes d'alumine calcinée imprégnée.

Nous avons employé les mélanges habituels, c'est-à-dire un mélange d'amines et un mélange d'alcools.

Les colonnes d'alumine 520, alumine 820, alumine 900 et alumine 1100 ne donnent aucun signal après cinq injections successives de 5 µl d'alcools et 5 µl d'amines. Nous avons donc adsorption totale de ces produits.

Sur alumine 1450, les alcools donnent un seul signal qui augmente d'amplitude au fur et à mesure des injections en raison de la saturation progressive de la colonne. Avec les amines, on constate l'adsorption pratiquement totale de la butylamine alors que la di- et la triéthylamine donnent des pics presque symétriques.

A 1580° on distingue un second pic mal séparé pour les alcools alors que pour les amines on n'a pas d'amélioration nette.

A 1710° on distingue un troisième alcool. Avec les amines, la butylamine qui était presque totalement adsorbée pour les autres colonnes apparaît nettement.

A 1850° on constate une nouvelle amélioration pour les chromatogrammes d'alcools et d'amines. Mais la très mauvaise efficacité nous oblige à abandonner le traitement.

La figure VI.8 montre les résultats obtenus pour les alcools.

- 7. 3. 5.) CONCLUSION

L'alumine activée que nous avons calcinée entre 1250 et 1700° semble donc être un support de chromatographie gaz-liquide très valable pour l'analyse des hydrocarbures en raison de la bonne efficacité qu'elle présente. Mais les résultats obtenus pour l'analyse des solutés spécifiques sont notablement inférieurs à ceux de la Céélite 545 par exemple.

L'échec de l'emploi de l'alumine chauffée pour ces solutés peut s'expliquer d'une part par son caractère spécifique, cette spécificité pouvant d'ailleurs être différente de celle des supports siliceux, d'autre part par l'importance relative de sa surface même après traitement thermique.

ALCOOLS

5 μ l. (2° injection)
62°C
débit 3 l/h

160 mV.

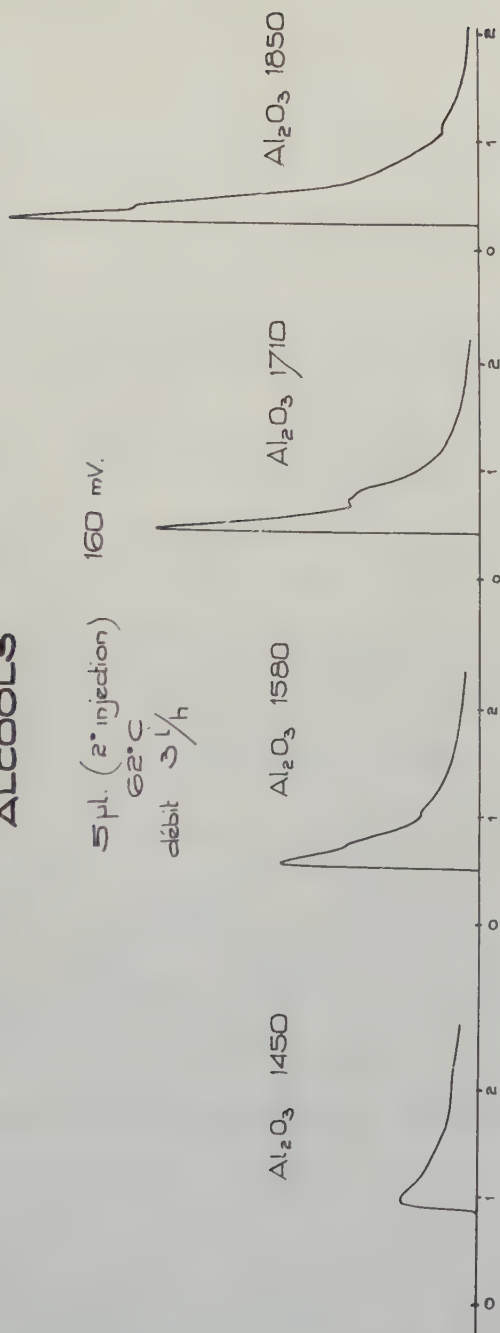


Figure VI.8

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - T.A. Mc KENNA et J.A. IDLEMAN
Anal. Chem. 32, (1960), 1299
- (2) - H.N. MORROW et K.K. BOCKLEY
Petr. Ref. 36 (8), 157 (1957)
- (3) - C.G. SCOTT
J. Inst. Pet. 45, (1959), 118
- (4) - C.G. SCOTT, D.A. ROWELL
Nature 187, (1960), 143
- (5) - I. HALASZ et E.E. WEGNER
Nature 189, (1961), 570
Brennstoff. Chemie 42, (1961), 261
- (6) - G. BLANDENET et J.P. ROBIN
C.R. 257, (1963), 1857
- (7) - A. SAINT-YRIEX
Bull. Soc. Chimique à paraître
- (8) - E. CREMER
Angew. Chem. B 71, (1959), 512
- (9) - E. CREMER
Z. Anal. Chem. B.170, (1959), 219
- (10) - F. WOLF et H. BEYER
Chem. Technik n° 3 (1959), 143
- (11) - GAZIEV, YANOVSKII et BRAZHNIKOV
Kinetika i Kataliz 1, (1960), 512.

VII - Le Graphite

Les supports classiques de chromatographie gaz-liquide dérivés de terre de diatomées ainsi que l'alumine sont capables d'interactions spécifiques avec les solutés polaires ou polarisables et il semble que cette propriété soit la cause principale des difficultés rencontrées.

Il est alors intéressant d'utiliser comme support un matériau ne présentant pas d'interaction spécifique, comme le téflon ou le graphite (1).

L'emploi du téflon comme support de chromatographie gaz-liquide est déjà ancien et l'on connaît ses avantages et ses inconvénients.

Plusieurs auteurs ont employé récemment le graphite pulvérisé en couches minces autour de microbilles (2) (3), comme support de chromatographie gaz-solide. Son utilisation comme support de chromatographie gaz-liquide a été peu étudiée et il semble que seul BRODASKY (4) l'ait décrite très récemment.

Nous avons étudié plusieurs échantillons de graphite du point de vue de leur comportement comme support de chromatographie gaz-liquide, accessoirement gaz-solide en relation avec leurs propriétés texturales.

1 - PREPARATION ET ORIGINES DES ECHANTILLONS ETUDIES -

Nos essais ont porté sur six échantillons aimablement fournis par les Sociétés PECHINEY et CARBONE LORRAINE. Mais en fait nous avons dû exclure trois supports en raison de leur faible volume poreux qui ne permet pas une imprégnation suffisante. Aussi nous ne considérons dans cette étude que les résultats obtenus avec les matériaux : PZ 47, PZ 54, PZ 77.

Il s'agit de produits purs de laboratoire, cuits une demi-heure à 2700° C. Deux d'entre eux, les échantillons PZ 47 et PZ 54, ont été fabriqués à partir de matière première contenant une certaine proportion de noir de carbone.

2 - ETUDE TEXTURALE -

- 2. 1. - Surface spécifique -

Nous avons employé la méthode B E T , le krypton étant l'adsorbat. Les produits étaient préalablement désorbés sous vide à 350° pendant deux heures.

Les isothermes d'adsorption déterminées pour ces graphites ne se rattachent à aucun des cinq types classiques d'isothermes d'adsorption des gaz sur les solides (5). Leur forme très particulière qui les fait appeler "isothermes à marches" reflèterait la formation successive d'une, puis deux, puis trois couches adsorbées (6). Cette observation a été retrouvée par des auteurs américains (7) sur des noirs de carbone graphités. L'isotherme "à marches" constituerait d'ailleurs un phénomène général pour de nombreux cristaux lamellaires dont le graphite. Par ailleurs la marche serait d'autant plus marquée que l'échantillon est plus graphité (8).

A partir des résultats obtenus nous avons calculé comme d'habitude la surface totale par colonne.

TABEAU VII.1

Support	Surface (m ² /g)	Poids de support nu par colonne (g)	Surface totale par colonne (m ²)
PZ 47	2,06	12,9	26,6
PZ 54	2,47	13,9	34,4
PZ 77	1,30	12,0	15,6

- 2. 2. - Porosité -

- 2. 2. 1.) Volume poreux total.

Nous avons considéré comme volume poreux total le volume des pores dont les diamètres sont compris entre 30 et 0,06 micron.

TABEAU VII.2

Support	Porosité totale (ml/g)	Poids de support nu par colonne (g)	Porosité totale par colonne (ml)
PZ 47	0,128	12,9	1,65
PZ 54	0,092	13,9	1,28
PZ 77	0,196	12,0	2,36

- 2. 2. 2.) Répartition de pores (Figure VII.1).

Dans la gamme des diamètres de pores étudiés nous constatons :

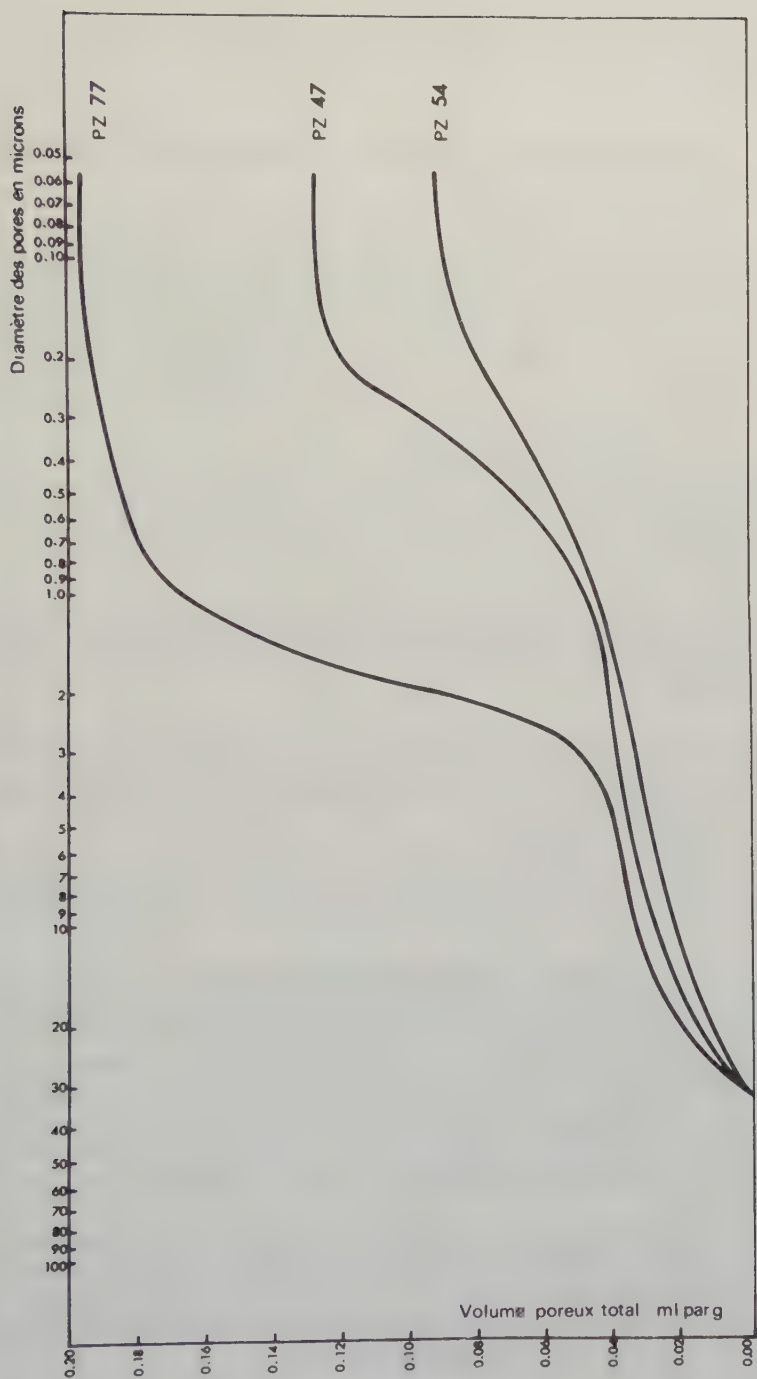


Figure VII.1

- que le graphite PZ 77 a un diamètre moyen de pores voisin de deux microns,
- que le graphite PZ 47 a un diamètre moyen de pores voisin de 0,4 micron,
- que le graphite PZ 54 a une répartition assez étalée (diamètre moyen de 0.2 à 0,8 micron).

- 2. 3. - Comparaison avec la texture des supports siliceux classiques.

- 2. 3. 1.) Surface spécifique.

Les surfaces totales par colonne des supports siliceux classiques que nous avons étudiés étaient très différentes suivant le support puisqu'elles variaient de 2,2 m² (pour le Gas Chrom S) à 73,8 m² (pour le Sterchamol) (9). Les surfaces obtenues pour ces graphites sont intermédiaires : ainsi avec 15,6 m² l'échantillon PZ 77 se rapproche beaucoup d'un support comme la C 22 ou le Chromosorb P.

- 2. 3. 2.) Volume poreux total.

Les volumes poreux des mêmes supports siliceux classiques (9) étaient toujours compris (sauf pour POROVINA) entre 5,4 et 6.7 ml par colonne. Les valeurs obtenues pour ces graphites sont donc nettement plus faibles.

3 - MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE NON SPECIFIQUE DU GRAPHITE : SON UTILISATION COMME SUPPORT DE CHROMATOGRAPHIE D' ADSORPTION. -

Notre but n'était pas de rechercher les qualités requises pour l'utilisation du graphite comme support de chromatographie d'adsorption. Toutefois, il est évident que l'emploi d'un support sans phase stationnaire donne des renseignements sur son état de surface.

Nous avons donc réalisé des colonnes avec différents graphites non imprégnés et les avons testées avec divers mélanges d'hydrocarbures, d'alcools et d'amines.

D'une manière générale, nous constatons que les hydrocarbures très peu retenus sur supports siliceux nus sont fortement adsorbés sur le graphite. L'ordre de sortie du pic du benzène est caractéristique de cette différence de spécificité. Dans le mélange pentane, hexane, heptane, benzène, ce dernier sort en seconde position (entre le pentane et l'hexane) sur le graphite non imprégné; en troisième position (entre l'hexane et l'heptane) sur support classique imprégné de squalane, en quatrième position (après l'heptane) sur support siliceux et sur alumine non imprégnés ainsi que sur support classique imprégné d'une phase polaire.

Les amines (diéthylamine, butylamine, triéthylamine) moyennement retenues, conduisent au même ordre de sortie sur graphite non imprégné que sur colonne classique imprégnée de squalane. Les alcools (méthanol, éthanol, propanol) qui sont particulièrement retenus sur les supports siliceux nus tels que

GRAPHITES NON
IMPREGNES

ALCOOLS

40mv - 62° - 3l/h

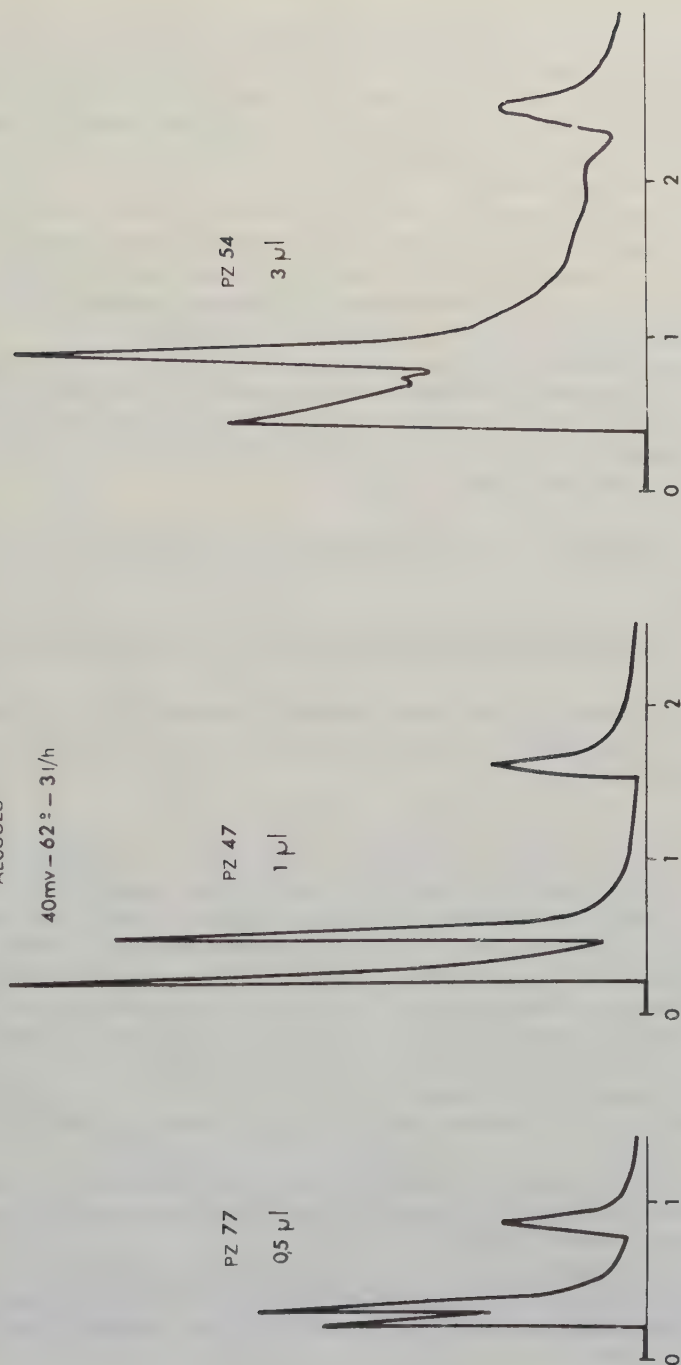


Figure VII.2

Chromosorb P et W (10) sont très peu adsorbés sur le graphite et conduisent à des pics pratiquement symétriques. Si les chromatogrammes obtenus ne présentent aucun intérêt en ce qui concerne les mélanges d'hydrocarbures et d'amines, les résultats sont assez bons en ce qui concerne les alcools. En particulier pour une injection d' 1 μ l du mélange sur PZ 47 on obtient un chromatogramme remarquable. (Figure VII.2).

Notons que l'on surcharge très vite la colonne, car on observe une distorsion à l'avant des pics. Cette surcharge a lieu pour une injection de : 1 μ l sur PZ 77, 2 μ l sur PZ 47, 4 μ l sur PZ 54, autrement dit, elle est d'autant plus sensible que la surface du support par colonne est plus faible. De plus, les chromatogrammes obtenus sur PZ 54 sont moins bons.

Remarquons enfin que, pour un même échantillon et dans des conditions opératoires déterminées, les distances de rétention varient dans des proportions considérables avec la quantité injectée. Elles diminuent quand la quantité injectée augmente, ce qui s'interprète comme un phénomène de saturation progressive de la surface (Figure VII.3).

4 - LE GRAPHITE COMME SUPPORT DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE. -

- 4. 1. - Influence du pourcentage d'imprégnation sur le caractère non spécifique du graphite -

Nous voulions voir dans quelle mesure le caractère non spécifique (donc la non inertie) du graphite était masqué par la phase stationnaire (squalane). On sait qu'idéalement :

$$(V_R^0)' = K_S V_1$$

c'est-à-dire que la distance de rétention réduite limite ou absolue est une fonction linéaire de la quantité de phase stationnaire. Nous avons assimilé distance de rétention absolue et distance de rétention réduite en admettant la constance du terme de perte de charge j , ce qui est réalisé dans nos expériences. On constate (Figure VII.4) que pour le graphite PZ 47 les distances de rétention réduites sont encore linéaires pour une imprégnation aussi faible que 1 %.

Pour une imprégnation de 0,25 %, l'effet du graphite se fait sentir, mais l'ordre d'élution des pics est déjà inversé : le pic du benzène sort après l'hexane et non avant comme sur graphite nu.

Nous arrivons au même résultat avec des colonnes de PZ 54 et PZ 77 imprégnées de 0,25 % de squalane.

Le volume de rétention relatif α du couple benzène-hexane correspondant à une injection de 2 μ l d'hydrocarbures, qui est seulement de 0,52 sur PZ 47 non imprégné, est de 1,46 sur PZ 47 1 %.

Une imprégnation de 1 % a donc suffi pour retrouver une valeur de α comparable à celle obtenue avec les meilleurs supports siliceux imprégnés à un taux beaucoup plus élevé (Tableau V.14). Il en est de même pour PZ 77.

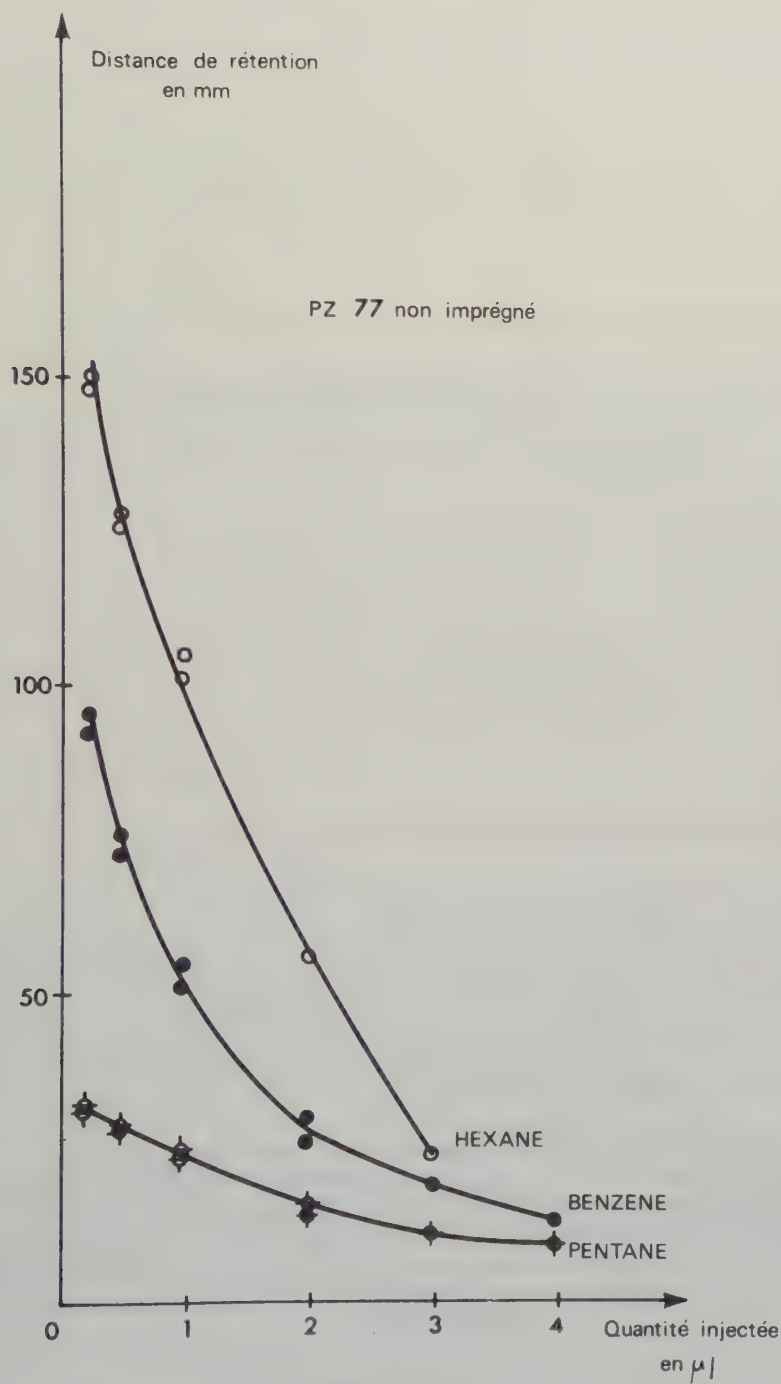


Figure VII.3

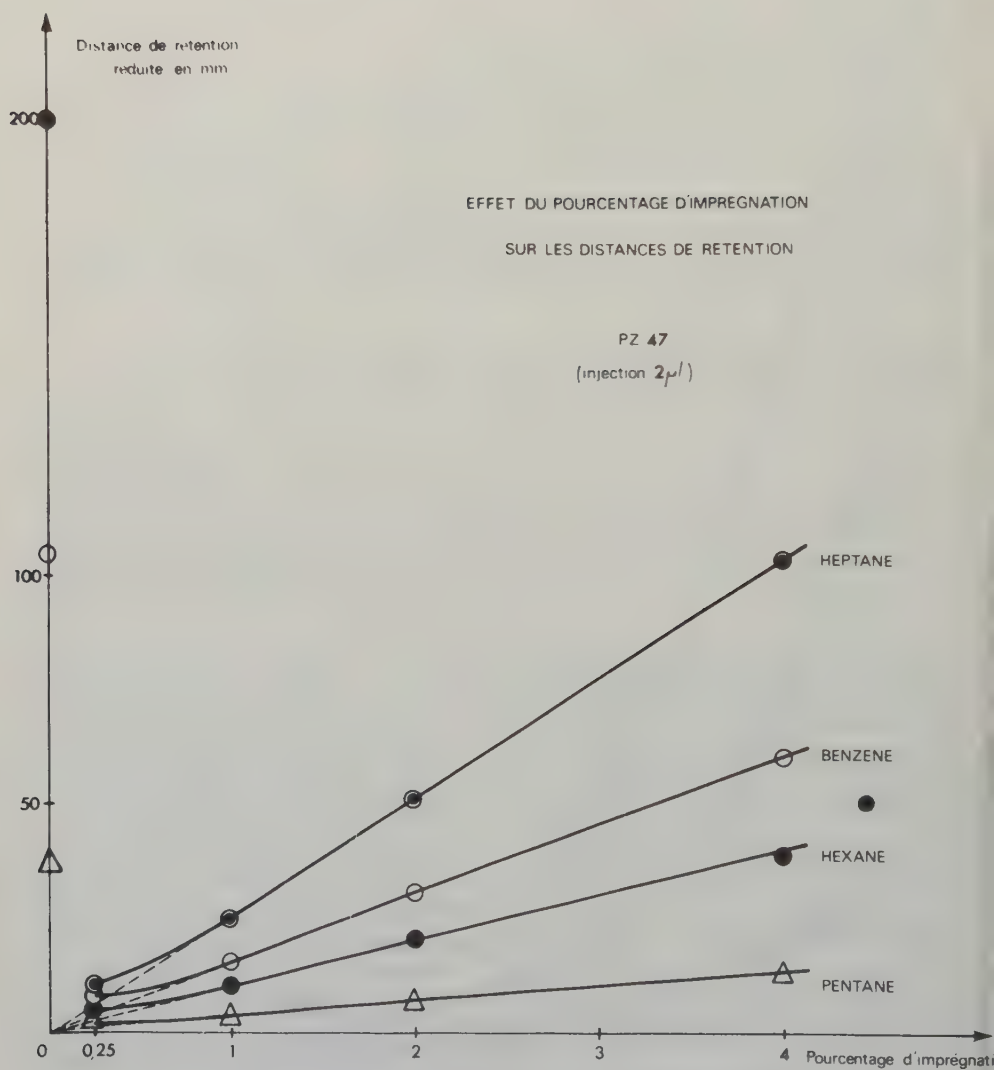


Figure VII.4

- 4. 2. - Résultats chromatographiques -

Plus on imprègne, plus on masque les effets du support, c'est-à-dire plus ce dernier paraît inerte. Toutefois une imprégnation trop forte nuit à l'efficacité. Le faible volume poreux des échantillons étudiés ne permettant pas des imprégnations importantes, il a été nécessaire de déterminer avec précision le pourcentage optimal d'imprégnation, pour lequel le volume de phase stationnaire est maximal sans pour cela obtenir une efficacité trop faible. Après quelques essais préliminaires nous avons écarté PZ 54 qui ne conduisait pas à de bons résultats.

- 4. 2. 1.) PZ 47.

Nous avons réalisé des colonnes avec des taux d'imprégnation de 0,25, 1, 2 et 4 % de squalane.

Nous constatons une amélioration progressive des chromatogrammes en passant des colonnes à 0,25, 1 puis 2 %. Cette amélioration est due à la plus grande quantité de phase stationnaire qui permet une meilleure séparation. L'imprégnation à 4 % n'est plus valable par suite de la chute d'efficacité.

Nous avons donc retenu 2 % comme taux d'imprégnation optimal. Il restait à nous mettre dans les meilleures conditions de débit. La courbe de Van Deemter réalisée pour 1 μ l d'hexane a son minimum voisin d'1 l/h. Nous avons donc réalisé nos chromatogrammes en adoptant ce débit. L'efficacité obtenue reste modeste : 280 plateaux au mètre pour l'hexane.

Toutefois les chromatogrammes des alcools ou des amines sont comparables à ceux obtenus sur les meilleurs supports siliceux classiques non traités. On constate pourtant encore une certaine adsorption de la butylamine (Figure VII.5) et on ne sépare pas les pics du méthanol et de l'éthanol.

- 4. 2. 2.) PZ 77.

Nous avons réalisé des colonnes avec des taux d'imprégnation de 0,25, 1, 2, 3 et 4 % de squalane.

Ici aussi, nous constatons une amélioration progressive des chromatogrammes avec le pourcentage d'imprégnation. Même la colonne imprégnée à 4 % nous a semblé valable du point de vue de l'efficacité. Les courbes de Van Deemter déterminées pour les imprégnations de 2 % et de 4 % (figure VII.6) nous montrent que le débit optimal est respectivement de 3 l/h pour l'imprégnation de 2 % et de 1,5 l/h pour l'imprégnation de 4 %. L'efficacité maximale pour la colonne à 4 % de squalane est de 220 plateaux au mètre.

Les chromatogrammes des alcools et des amines sont meilleurs que ceux obtenus sur PZ 47.

D'une part nous obtenons la séparation méthanol-éthanol (sauf pour les injections inférieures à 1 μ l) (Figure VII.7).

D'autre part nous obtenons des résultats très bons pour l'analyse des amines, résultats qui sont bien supérieurs à ceux obtenus sur supports siliceux classiques. Une certaine adsorption se fait pourtant sentir sur le pic de la butylamine pour des injections au plus égales à 1 μ l de mélange (Figure VII.8).

PZ 47 2%
AMINES
DEBIT H_2 3 l/h - 30 mm²/mn

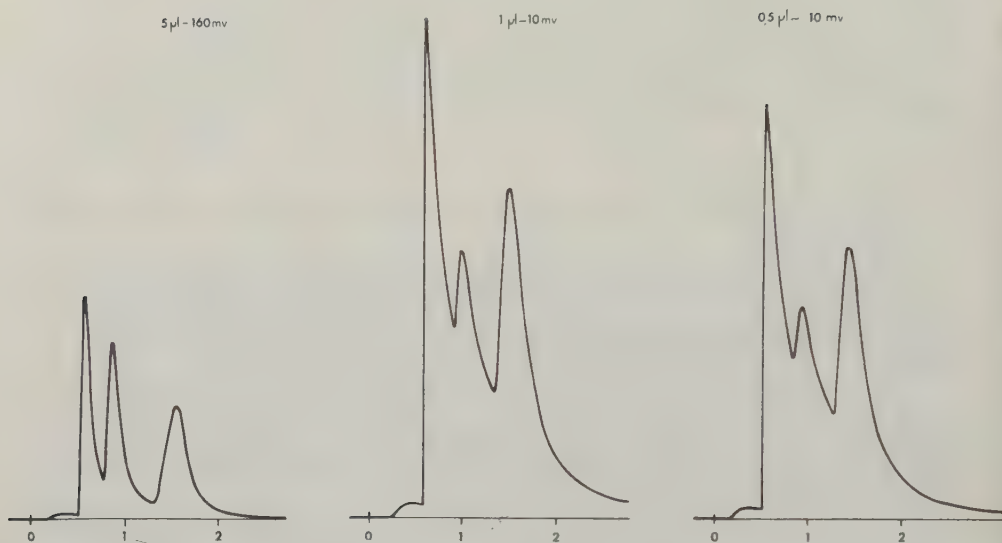


Figure VII.5

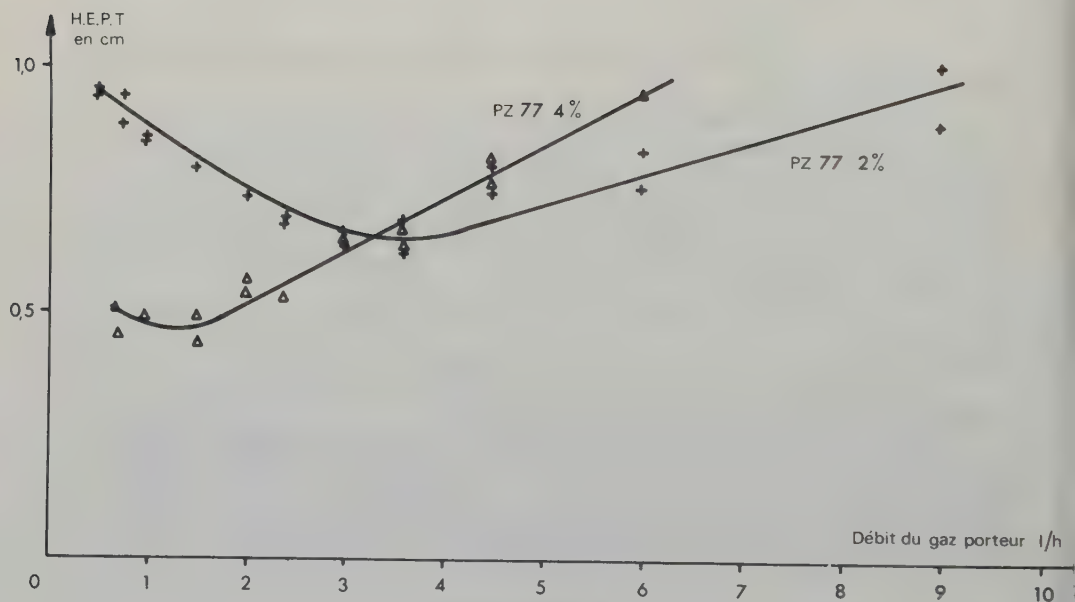


Figure VII.6

PZ 77 4 %

ALCOOLS

DEBIT H_2 1,5 l/h - 12 mm/mm



Figure VII 7

PZ 77 4%

AMINES

DEBIT H_2 1.5 l/h - 12 mm/mm

5 μ l - 40 mv

1 μ l - 10 mv

0.5 μ l - 10 mv

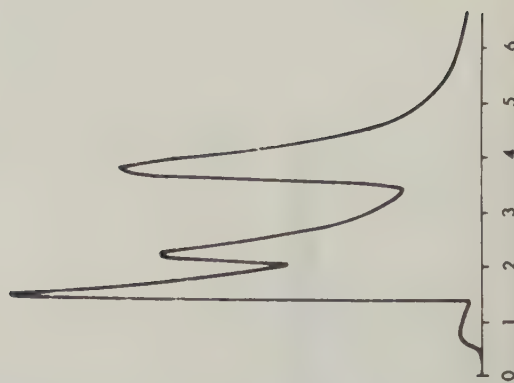
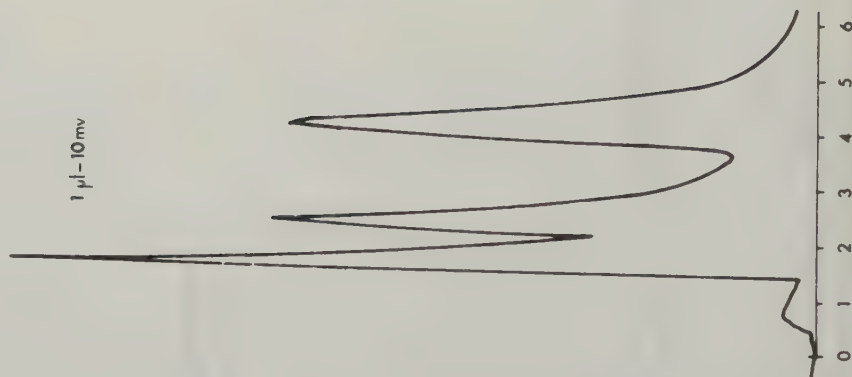
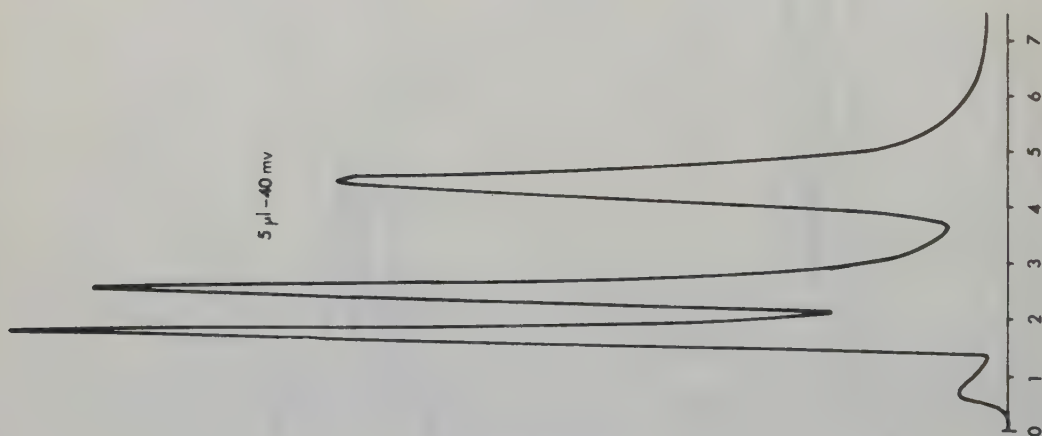


Figure VII.8

5 - CONCLUSION -

Le graphite semble donc être un matériau convenable comme support de chromatographie gaz-liquide. Les résultats obtenus sont valables en ce qui concerne l'analyse des substances telles que les alcools ou les amines, mais on doit regretter sa faible efficacité. Il est néanmoins probable que l'on doit pouvoir améliorer d'une part cette efficacité d'autre part les possibilités d'analyse de ces produits en disposant d'échantillons de textures différentes.

Du point de vue de l'analyse de solutés spécifiques et de la qualité des chromatogrammes, on constate que le matériau ayant la plus faible surface totale (PZ 77) conduit aux résultats les meilleurs, et nous retrouvons là un critère déjà avancé lors de l'étude des supports siliceux classiques.

Il semblerait intéressant d'envisager un matériau de plus grand volume poreux, les volumes poreux des graphites utilisés ici limitant le taux d'imprégnation. On constate d'ailleurs que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'échantillon présentant le plus fort volume poreux (PZ 77), et qui permettait donc la plus forte imprégnation. Remarquons encore que les supports siliceux classiques, qui font preuve d'efficacités bien supérieures, ont des volumes poreux au moins doublés de ceux des graphites étudiés ici.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A.V. KISELEV
Preprints. Congrès de Brighton. Sept. 1964. p 118
- (2) - C.G. POPE
Anal. Chem. 35, (1963), 654
- (3) - I. HALASZ et C. HORVATH
Anal. Chem. 36, (1964), 1178
- (4) - F.T. BRODASKY
Anal. Chem. 36, (1964), 1604
- (5) - S. BRUNAUER, L.S. DEMING et E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. 62, (1940), 1723
- (6) - L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT
C.R. 234, (1952), 1363
- (7) - M.H. POLLEY, W.D. SCHAEFFER et W.R. SMITH
J. Phys. Chem. 57, (1953), 469
- J.H. SINGLETON et G.D. HALSEY
J. Phys. Chem. 58, (1954), 330
- (8) - L. BONNETAIN, X. DUVAL, M. LETORT et P. SOUNY
C.R. 244, (1957), 75
- (9) - G. BLANDENET, J.P. ROBIN
J. Gas Chromatography 2, (1964), 225
- (10) - R.G. SCHOLZ
Thèse Ph. D. Université de Purdue (1961)

VIII - Discussion

L'ensemble des résultats obtenus peut être discuté de deux points de vue différents selon que l'on considère ou non l'efficacité des séparations.

Aussi, dans une première partie, nous essaierons de comparer l'aptitude des supports à séparer les solutés spécifiques et, dans une seconde partie, nous nous efforcerons de déterminer quels facteurs texturaux interviennent dans l'efficacité.

1 - COMPARAISON DE L'APTITUDE DES SUPPORTS A L'ANALYSE DES SOLUTES SPECIFIQUES -

Lors de l'étude consacrée aux supports siliceux non traités nous avons constaté de manière qualitative que les qualités chromatographiques des supports vis-à-vis de l'analyse des solutés spécifiques variaient en raison inverse de leur surface totale par colonne.

Nous expliquons ce facteur en admettant que la surface du support exerce vis-à-vis des solutés spécifiques une activité proportionnelle à l'importance de cette surface (ce qui sous-entendait que l'activité par unité de surface était du même ordre de grandeur dans tous les cas).

Il est utile de considérer maintenant le cas plus général de l'ensemble des supports étudiés dans ce travail : il permet de confirmer notre constatation première.

De plus, nous avons essayé de chiffrer l'aptitude des supports à l'analyse des solutés spécifiques en définissant un " facteur d'adsorption " qui est une grandeur empirique dont la valeur est d'autant plus grande que l'aptitude de la colonne à séparer le mélange considéré est meilleure.

Ce facteur reflète à la fois l'adsorption de la diéthylamine et de la butylamine puisqu'il est le rapport de la hauteur du pic de la butylamine (l_A) à la hauteur du chromatogramme au-dessus de la ligne de base (l_B) au moment où sort le pic de la triéthylamine (Figure VIII.1).

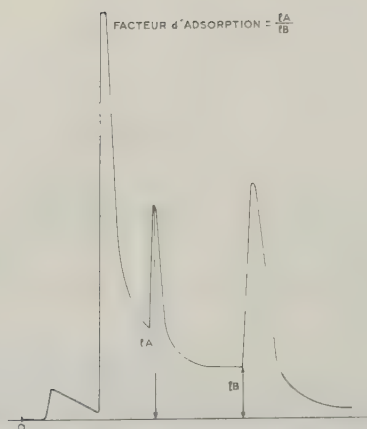


Figure VIII.1

Pour un support donné ce facteur augmente avec la quantité injectée ainsi qu'avec la quantité de phase stationnaire contenue dans la colonne.

En nous plaçant dans des conditions expérimentales données (quantité injectée, volume et nature de la phase stationnaire et débit du gaz porteur constants), ce facteur nous a paru caractériser quantitativement l'aptitude d'un support à l'analyse des solutés spécifiques.

Ce facteur ne rend compte que de l'adsorption d'un mélange d'amines et il est possible qu'il ne soit pas représentatif de l'adsorption des solutés spécifiques en général. Il permet néanmoins une comparaison pratique et plus quantitative des différents supports.

Le tableau VIII.1 donne les facteurs d'adsorption pour des injections de 5 : 1 et 1 : 1 du mélange d'amines.

Les supports 17 à 24 ne permettaient pas la détermination de ce facteur en raison de la très forte adsorption de la butylamine. Nous constatons pourtant des différences car, avec les alumines, si la butylamine est très adsorbée, la diéthylamine et la triéthylamine conduisent à de bons chromatogrammes.

Au contraire les supports siliceux 20 à 24 ne donnent des chromatogrammes satisfaisants pour aucune des trois amines.

Nous avons porté sur un diagramme les valeurs du facteur d'adsorption en fonction de la surface totale par colonne pour des injections de 5 : 1 et 1 : 1 du mélange d'amines (Figures VIII.2 et VIII.3).

On constate qu'il est possible de faire passer une courbe par un grand nombre de points. Ceci semble confirmer qu'il existe une relation entre la surface totale et l'adsorption des molécules spécifiques et permet de prolonger le classement que nous avons avancé pour les supports n'ayant pas subi de traitement thermique.

Ceci suggère aussi que les supports se trouvant sur cette courbe doivent avoir sensiblement la même activité par unité de surface. En effet, le fait de

TABLEAU VIII.1

SUPPORTS	N°	Surface par colonne (m ²)	Facteur 5 μ 1	d'adsorption 1 μ 1
Célite 1350	1	0,89	60,4	29,3
Li 23 1400	2	1,20	39,9	11,1
Chrom.W HMDS	3	3,64	31,8	3,1
Chrom.W 1300	4	1,12	31,3	10,5
Chrom.P 1450	5	1,85	24,6	6,3
C 22 1400	6	2,60	24,2	7,8
Li 23	7	2,35	18,3	4,4
P Z 77 4 %	8	15,6	16,3	6,7
Célite 545	9	2,76	15,3	1,2
Sterchamol 1250	10	2,94	13,1	
P Z 47 2 %	11	26,6	11,2	2,2
Gas chrom	12	2,24	6,4	
Alumine 1800	13	4,4	3,2	
Chromosorb W	14	3,64	2,6	
P HMDS	15	17,95	1,9	
Porovina	16	12,15	1,10	
Alumine 1580	17	17,20)		
Alumine 1450	18	29)		
Alumine 1350	19	38)		NON
C 22	20	14,24)		
G C super sup.	21	18,14)		DETERMINABLE
Chromosorb P	22	17,95)		
Rysorb	23	59,56)		
Sterchamol	24	73,88)		

trouver sur la même courbe les supports siliceux chauffés et non chauffés semble mettre en évidence que l'amélioration par chauffage provient de la diminution de la surface et non pas d'une perte d'activité due au départ d'un certain nombre d'hydroxyles superficiels.

Par contre, les supports siliceux traités à l'HMDS sont représentés par des points nettement à droite de la courbe. Pour une surface égale (nous avons admis que la surface des produits traités à l'HMDS était sensiblement identique à celle des supports non traités) l'activité est plus faible (facteur d'adsorption plus grand). Le traitement à l'HMDS provoque donc une baisse d'activité due à la désactivation d'un certain nombre d'hydroxyles de surface.

L'alumine 1800 semble avoir une activité de surface peu différente de celle des produits siliceux de surface totale voisine.

La situation est très différente avec les graphites PZ 77 et PZ 47 et illustre la faible activité de surface de ces produits vis-à-vis des solutés spécifiques. Remarquons par ailleurs que le volume de phase stationnaire était moins élevé pour les graphites que pour les autres supports. C'est donc par

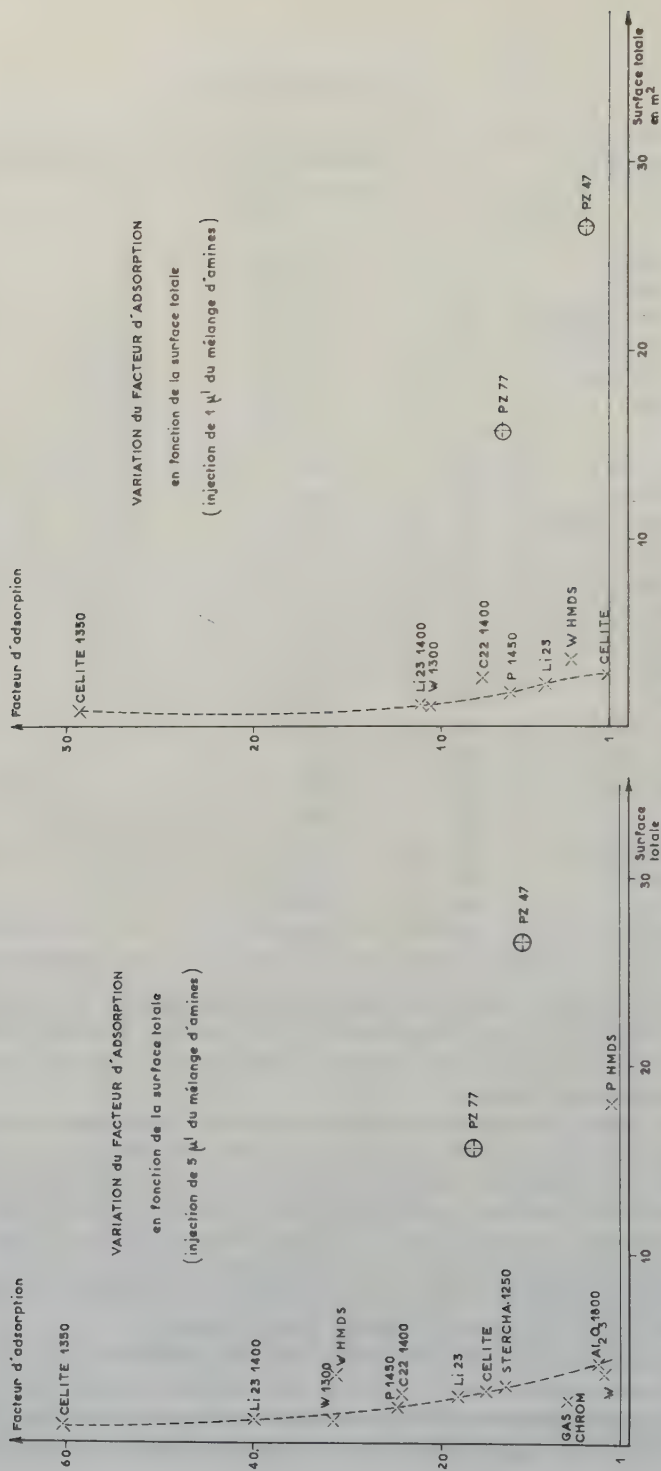


Figure VIII.2

Figure VIII.3

rapport à des produits siliceux imprégnés d'une plus faible quantité de phase stationnaire qu'il eut fallu comparer ces supports et dans ce cas les différences observées entre supports siliceux et graphites auraient sans doute été plus marquées encore.

2 - L' EFFICACITE DES COLONNES DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE -

Si un support de chromatographie gaz-liquide est susceptible de présenter un intérêt particulier grâce à son inertie vis-à-vis des solutés spécifiques, l'efficacité qu'il permet doit aussi être prise en considération. En effet, un support totalement inerte conduisant à une colonne très peu efficace n'aurait bien évidemment aucun intérêt pratique.

L'adsorption des solutés provoque une dissymétrie plus ou moins grande des pics, dissymétrie qui intervient alors dans le calcul de l'efficacité. Les courbes de Van Deemter tracées dans ces conditions sont affectées par les effets de surface et n'ont plus aucune signification physique quant à la texture du matériau. Nous avons donc déterminé les courbes de Van Deemter en utilisant toujours un soluté non spécifique : l'hexane.

Pourtant, même dans ces conditions, nous avons constaté une anomalie frappante avec les graphites faiblement imprégnés : en principe la H E P T optimale augmente avec le taux d'imprégnation tandis que la vitesse du gaz à l'optimum décroît.

Au contraire avec le graphite PZ 77, u_{opt} et la H E P T optimale décroissent quand l'imprégnation passe de 2 à 4 % (Figure VII .6). Ceci peut s'expliquer par l'influence de la surface qui se manifeste d'autant plus que l'imprégnation est plus faible. Nous n'avons pas cherché à exploiter ces résultats.

- 2. 1. - Conversion du débit en vitesse linéaire du gaz porteur :

L'équation classique de Van Deemter fait intervenir la vitesse u du gaz vecteur à la sortie de la colonne, alors que nous mesurons le débit D .

$$u = \frac{\bar{u}}{j} = \frac{L}{j t_R} = n D$$

$\bar{u}$ étant la vitesse moyenne,
 j le facteur de James et Martin,
 L la longueur de la colonne,
 t_R le temps de rétention de l'air,
 n une constante.

Il nous faut déterminer n . Pour cela les distances de rétention d_R sont d'abord converties en temps de rétention :

$$t_R (s) = \frac{d_R \text{ en centimètres}}{\text{Vitesse déroulement du papier en cm/s}}$$

La vitesse de déroulement du papier étant de 5×10^{-2} cm/s il vient

$$t_R (s) = 2 d_R (mm)$$

et pour une colonne d'un mètre de longueur et un débit de 3 l/h à la sortie :

$$\bar{u} (cm/s) = \frac{100}{j t_R} = 3 n$$

d'où

$$n = \frac{100}{3 j t_R}$$

Le tableau VIII.2 donne le détail du calcul de n .

TABLEAU VIII.2

	d_R (air) en mm	t_R (air) en s $t_R = 2 d_R$ mm	j	$n = \frac{100}{3 j t_R}$
Célite	6,5	13	0,95	2,70
Célite 1350	6,25	12,5	0,96	2,78
Sterchamol	6,5	13	0,95	2,70
Sterchamol chauffé	6	12	0,96	2,89
Li 23	6,5	13	0,95	2,70
Li 23 1400	6,25	12,5	0,96	2,78
Alumine 1000	8	16	0,92	2,26
Alumine 1580	6,5	13	0,93	2,76

On constate que n est peu différent pour tous les supports siliceux.

- 2. 2. - Détermination des coefficients de l'équation de Van Deemter. -

Nous envisageons l'équation de Van Deemter sous sa forme la plus classique :

$$h = A + \frac{B}{u} + C u$$

avec $h = H.E.P.T.$ = hauteur équivalente à un plateau théorique

u = vitesse du gaz vecteur à la sortie de la colonne.

La détermination expérimentale des coefficients de cette équation peut s'effectuer soit manuellement par la méthode des moindres carrés, soit à l'aide d'une machine électronique équipée du programme voulu. Nous avons fait appel à cette seconde méthode (*).

(*) Calculs effectués sur la machine du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences par Monsieur AUDIDIER que nous remercions de son aide.

Nous avons fait calculer les coefficients B_1 et C_1 à la machine à partir de l'équation :

$$h = A + \frac{B_1}{D} + C_1 D \quad D = \text{Débit en l/h}$$

Les résultats bruts de ce calcul sont donnés dans le tableau VIII.3 où $S(B_1)$ et $S(C_1)$ représentent les écarts types sur B_1 et C_1 et t le facteur de Student (au seuil d'erreur de 5 %) correspondant au nombre de points ayant servi au calcul.

TABLEAU VIII.3

Support	A cm	$B_1 \pm t.S(B_1)$ cm ² /s	$C_1 \pm t.S(C_1)$ s.
Sterchamol	0,0251	0,183 $\pm$ 0,026	0,0218 $\pm$ 0,0035
Sterchamol 1250	0,1155	0,096 0,025	0,0446 0,0044
Sterchamol 1300	0,0906	0,104 0,044	0,1037 0,0070
Céliste	0,0684	0,140 0,035	0,0084 0,0029
Céliste 1350	- 0,0198	0,188 0,023	0,110 0,0061
Li 23	0,0516	0,157 0,014	0,0189 0,0021
Li 23 1400	0,0254	0,198 0,043	0,0360 0,0035
Al ₂ O ₃ 1000	0,0588	0,084 0,017	0,0102 0,0017
Al ₂ O ₃ 1580	0,0482	0,133 0,019	0,0162 0,0020

La forme de l'équation nous a semblé valable, l'erreur entre les points calculés et les points expérimentaux étant alternativement positive et négative.

Nous voulons en fait B et C tels que :

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu$$

Comme $u_{\text{cm/s}} = n D_1/h$, nous aurons

$$\frac{B}{u} = \frac{B}{nD} = \frac{B_1}{D} \quad \text{d'où} \quad B = B_1 n$$

$$\text{et} \quad Cu = C nD = C_1 D \quad \text{et} \quad C = \frac{C_1}{n}$$

Compte tenu de ce coefficient n déterminé pour chacun des supports, nous avons calculé B et C.

La comparaison des résultats obtenus et des H.E.P.T. minimales est effectuée dans le tableau VIII.4.

TABLEAU VIII.4

SUPPORT	en cm H. E. P. T. minimales	C en s	B cm ² /s	A en cm
Alumine 1000	0,113	0,00451	0,190	0,0588
Alumine 1580	0,132	0,00587	0,367	0,0482
Céliste	0,133	0,00311	0,378	0,0684
Sterchamol	0,137	0,00807	0,494	0,0251
Li 23	0,154	0,00700	0,424	0,0516
Li 23 1400	0,181	0,0125	0,550	0,0254
Sterchamol 1250	0,235	0,0154	0,277	0,1155
Céliste 1350	0,263	0,0396	0,523	0,0198
Sterchamol 1300	0,302	0,0359	0,301	0,0906

- 2. 3. - Variation de A et B :

Pour la brique Li 23, la Céliste et l'Alumine, A diminue tandis que B augmente avec la température du traitement. Cette remarque n'étant pas vérifiée pour le Sterchamol, il est difficile d'envisager une conclusion générale.

En admettant $A = 2\lambda d_p$ et $B = 2\gamma D_g$ il est possible que les coefficients λ et γ varient de façon différente suivant les supports et qu'il n'y ait aucune relation entre eux.

De toutes façons, de nombreux auteurs considèrent que le terme A souffre de nombreuses et importantes imprécisions et son principe même a été plusieurs fois remis en cause (1).

Pour obtenir le terme B avec une précision suffisante, il convient d'effectuer des mesures à des valeurs très faibles de u . En raison des applications étudiées, nous avons travaillé en utilisant des débits de gaz vecteur plus élevés. La précision de notre détermination est alors affectée par le fait que nous n'avions que peu de points correspondants aux très faibles débits.

Remarquons que les variations de B sont assez faibles, puisqu'il est compris entre 0,190 et 0,550 cm²/s.

- 2. 4. - Variation du facteur C :

On constate une augmentation de C avec la température du traitement, comme le met en évidence le tableau VIII. 5 . Il y a d'autre part une certaine similitude entre les variations de h_m et de C. De plus le coefficient C varie dans des proportions importantes.

Il semble donc que C soit le facteur déterminant de l'équation de Van Deemter surtout pour des valeurs élevées de u .

TABLEAU VIII. 5

SUPPORT	C en s
Alumine 1000	0,00451
Alumine 1580	0,00587
Célite	0,00311
Célite 1350	0,0396
Li 23	0,00700
Li 23 1400	0,0129
Sterchamol	0,00807
Sterchamol 1250	0,0154
Sterchamol 1300	0,0359

- 2. 5. - Etude du facteur C :

Le terme C_u rend compte des résistances au transfert de masse dans les phases liquide et gazeuse. Son interprétation est actuellement encore très discutée. On admet plutôt maintenant que C est la somme de deux facteurs :

$$C = C_l + C_g$$

C_g est la résistance au transfert de masse en phase gazeuse dont l'expression la plus classique est :

$$C_g = \omega \frac{dp^2}{D_g}$$

dp étant le diamètre moyen des particules,

D_g le coefficient de diffusion du soluté dans le gaz porteur,

ω une constante caractéristique du remplissage.

Dans nos expériences dp variant peu et D_g étant constant, car on n'a employé qu'un seul gaz porteur, le terme C_g ne dépend plus que du facteur ω dont la définition est assez peu claire.

C_l est la résistance au transfert de masse en phase liquide que Van Deemter écrit :

$$C_l = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{e_f^2}{D_f} \quad \text{avec } k' = K \frac{F_f}{F_m}$$

où

D_f est le coefficient de diffusion moléculaire en phase fixe et e_f l'épaisseur du film de phase fixe,

K est le coefficient de partage,

F_f et F_m sont les fractions en volume de la phase fixe et de la phase mobile et sont donc proportionnelles à V_l et V_m qui sont respectivement le volume de la phase fixe et de la phase mobile.

Le terme k' peut s'écrire :

$$k' = \frac{t_R (\text{hexane}) - t_R (\text{air})}{t_R (\text{air})}$$

V_l étant constant dans nos expériences, $t_R (\text{hexane})$ est constant. Le terme k' varie sensiblement comme $\frac{1}{t_{I_1} (\text{air})}$ c'est-à-dire assez peu.

Les variations du facteur C_l ne dépendent alors essentiellement que de e_f , c'est-à-dire, de ce que l'on considère comme l'épaisseur moyenne de la phase stationnaire.

- 2.6. - Etude de e_f -

Certains auteurs considèrent que :

$$e_f = \frac{V_l}{S}$$

c'est-à-dire qu'ils supposent une couche de phase stationnaire uniformément répartie sur la surface entière du support.

Cette conception commode ne fait pas intervenir la texture intime des matériaux et elle est sans doute erronée. La démonstration suivante montre d'ailleurs qu'elle conduit à des valeurs de e_f beaucoup trop faibles.

En considérant

$$e_f = \frac{V_l}{S}$$

on trouve pour $V_l = 1 \text{ ml}$ $e_f = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ pour $S = 20 \text{ m}^2$
 $e_f = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}$ pour $S = 2 \text{ m}^2$

Avec ces mêmes valeurs si l'on prend pour

$\frac{k'}{(1+k')^2}$ le chiffre de 0,08 correspondant à la moyenne de nos résultats et pour

$D_f = 2,03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (2), on obtient des valeurs respectives pour C_l de 8×10^{-7} et 8×10^{-6} .

Dans ces deux cas le terme C_{lu} serait alors négligeable aux débits habituels et l'efficacité du support ne dépendrait plus du pourcentage d'imprégnation.

Plusieurs auteurs ont développé des théories sur la répartition du liquide stationnaire qui sont vraisemblablement beaucoup plus proches de la réalité.

Pour GIDDINGS (3) une faible partie du liquide se répartirait sur la surface totale du support (liquide adsorbé) tandis que la plus grande partie s'accumulerait dans les différents pores en commençant par les plus fins.

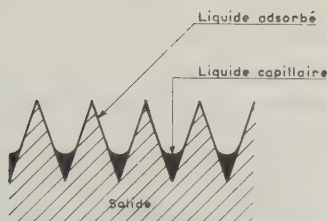


Figure VIII. 4

BAKER, LEE et WALL (4), après une étude au porosimètre à mercure, admettent aussi que les plus petits pores se remplissent préférentiellement.

Il serait alors difficile de parler d'épaisseur de phase stationnaire. Il faudrait plutôt considérer la hauteur de liquide condensé dans les pores, hauteur dont la valeur moyenne serait bien supérieure à celle d'un film uniformément réparti sur le support.

Si cette grandeur n'est pas mesurable directement, il est toutefois possible d'essayer de la calculer au moyen d'une double hypothèse :

1) Si l'on admet que la phase stationnaire se condense dans les pores les plus fins, on peut, connaissant la courbe de répartition de pores et le volume de phase stationnaire, déterminer le rayon moyen des pores remplis par le liquide.

Nous avons considéré que le rayon moyen des pores remplis par un volume V_1 de phase liquide correspond au rayon maximal des pores remplis par un volume $\frac{V_1}{2}$ de phase stationnaire. En raison de la forte pente de nos courbes de répartition de pores il semble que cette approximation soit satisfaisante.

2) En supposant comme GIDDINGS (3) que les pores ont une hauteur moyenne de $2r$, nous aurons :

$$e_{\text{f moyen}} = 2 \bar{r}_{\text{rempli}} \quad \text{où} \quad \bar{r}_{\text{rempli}} = \text{rayon moyen des pores remplis}$$

d'où

$$e_f^2 = 4 \bar{r}_{\text{rempli}}^2$$

ce que GIDDINGS écrit en fait :

$$e_f^2 = 4 \frac{\int_0^{r_{\text{max}}} r^2 \alpha(r) dr}{\int_0^{r_{\text{max}}} \alpha(r) dr}$$

où r_{max} est le rayon maximal de pores remplis par le liquide
et $\alpha(r)$ la distribution des rayons de pores

Le tableau VIII. 6 donne le calcul de $e_f^2 = 4 \bar{r}_{\text{rempli}}^2$

TABLEAU VIII.6

SUPPORT	Poids de support (g)	Volume de phase sur 1 gramme (ml/g)	r max rempli μ	$\bar{r}$ rempli μ	$4 \bar{r}^2 = e_f^2$ μ^2
Sterchamol	5,64	0,177	0,17	0,09	0,032
Sterchamol 1250	7,55	0,132	1,3	1,0	4,0
Sterchamol 1300	8,35	0,120	2,0	1,5	9,0
Célite	4,12	0,243	1,6	1,0	4,0
Célite 1350	7,44	0,134	3,5	3,0	36,0
Li 23	4,90	0,204	2,5	1,75	12,24
Li 23 1400	6,65	0,150	3,4	2,7	29,16
Alumine 1580	15,60	0,064	0,25	0,21	0,176

Les valeurs de e_f ainsi obtenues sont beaucoup plus grandes que lorsqu'on admet :

$$e_f = \frac{V_1}{S}$$

La théorie de GIDDINGS est donc sans doute plus proche de la réalité que celle qui considère un film uniforme sur toute la surface du support. Toutefois elle repose sur une hypothèse assez hasardeuse à savoir que la profondeur des pores donc la hauteur du liquide capillaire est égale au diamètre de ces pores. Et il n'est pas évident que le traitement thermique qui augmente le diamètre des pores tout en diminuant fortement le volume poreux augmente leur profondeur. On pourrait même s'attendre au contraire.

En négligeant C'_g , nous avons essayé de calculer e_f (ou e_f^2). Nous obtenons des valeurs de e_f^2 toujours plus fortes que celles déduites de la courbe de répartition de pores, compte tenu de V_1 . Toutefois pour la Célite (crue et calcinée) et la brique Li 23 (crue et calcinée), l'ordre de grandeur est vérifié. Il est probable que l'accord entre ces deux déterminations de e_f^2 aurait été amélioré si l'on avait tenu compte du terme C_g . Mais il ne nous a pas semblé nécessaire de pousser notre étude jusque là.

3 - CONCLUSION -

L'équation de Van Deemter, sous la forme où nous l'avons considérée, dépend donc essentiellement de quatre facteurs dont la signification physique n'apparaît pas clairement : il s'agit de λ pour le terme A, α pour B, ω pour C_g et e_f pour C_1 . Il ne semble donc pas que cette équation permette de dégager nettement les caractéristiques texturales que doit posséder un support de chromatographie conduisant à une colonne d'une bonne efficacité. Les variations des facteurs énumérés ci-dessus (la plus importante semblant être celle de e_f)

ne sont en effet que des conséquences indirectes des variations des propriétés texturales des supports.

Il nous a donc semblé plus prudent, dans ces conditions de nous limiter à une comparaison des propriétés texturales des échantillons imprégnés de squalane ($V_d = 1$ ml) et de leur efficacité déterminée au débit commun de 3 l/h.

L'efficacité ainsi déterminée est particulièrement défavorable aux supports de faible efficacité en raison de la très forte contribution du terme de transfert de masse Cu. Il est certain que cette efficacité aurait été considérablement améliorée si nous nous étions placé dans des conditions optimales de débit et en ayant recherché la quantité optimale de phase stationnaire à employer avec un support donné. Mais nous devons rappeler que nous nous sommes toujours plus attachés à réaliser une colonne convenant bien pour l'analyse des solutés spécifiques plutôt qu'une colonne de haute efficacité et ceci nous a conduit à utiliser un volume constant et important de phase liquide stationnaire.

On remarque d'après le tableau VIII.7 que les supports ayant une surface totale supérieure ou égale à 10 m^2 par colonne donnent des efficacités assez satisfaisantes. On constate toutefois trois exceptions (efficacité modérée malgré une surface totale supérieure à 10 m^2), d'une part pour les matériaux ne présentant pas une répartition unique de pores, c'est-à-dire le Sterchamol ($73,9\text{ m}^2$) et le Rysorb ($59,6\text{ m}^2$), d'autre part pour un support de faible volume poreux, la Porovina ($12,15\text{ m}^2$ et $3,07\text{ ml/colonne}$).

L'efficacité des supports de surface inférieure à 4 m^2 par colonne diminue progressivement quand leur volume poreux diminue. En vue de l'application à l'analyse chromatographique, ceci semble impliquer l'emploi de supports de volume poreux important spécialement quand ceux-ci ont de faibles surfaces par unité de volume.

Effectivement, les supports ayant un volume poreux de l'ordre de 5 ml par colonne ont en général une bonne efficacité (supérieure à 900 pl/m) exception faite des matériaux ne possédant pas une répartition de pores unique et de ceux qui présentent des faibles surfaces (moins de 10 m^2 par colonne).

Il se peut cependant que cette conclusion soit liée principalement à la forte valeur du volume de phase stationnaire adopté ($V_1 = 1$ ml) valeur que l'on ne peut pas diminuer de manière importante si l'on ne veut pas risquer de voir l'interférence soluté-support se manifester plus intensément.

Il semble donc que, du seul point de vue de l'efficacité, un bon support doit présenter : une répartition unique de pores, une surface assez importante par unité de volume (au moins dans le cas où la colonne contient une quantité assez importante de phase liquide) et un certain volume poreux.

Par contre, pour une analyse convenable de solutés spécifiques, une faible surface par unité de volume associée à un volume poreux fourni par des pores de grand diamètre est recommandée.

Le choix du support satisfaisant dépendra principalement, pour un type de support donné, de sa surface par unité de volume et sera donc nécessairement un compromis.

Selon l'échantillon à analyser, il peut être nécessaire de consentir à un sacrifice sur l'efficacité pour obtenir une séparation exploitable en analyse quan-

TABLEAU VIII. 7

SUPPORT	Nombre de plateaux par mètre	Surface totale par colonne en m ²	Volume total des pores par colonne en ml	Réparation	Diamètre moyen des pores en μ
G C Super Support	980	18,14	5,80		0,8
Alumine 1350	980	38	5,51		0,35
C 22	950	14,24	5,67		0,8
Alumine 1450	920	29	5,24		0,45
P	915	17,95	6,67		0,8
Alumine 1580	750	17,20	4,06		0,7
W	740	3,64	6,24		5
Célite 545	700	2,76	6,02		6
Gas Chrom	690	2,24	5,92		7
Sterchamol	680	73,88	5,47	complexe	0,7
Li 23	640	2,35	4,41		6,5
Porovina	620	12,15	3,07		0,5
Rysorb	600	59,56	5,39	complexe	0,8
Li 23 1400	500	1,20	3,76		7,5
C 22 1400	450	2,60	3,34		3,5
Sterchamol 1250	350	2,94	3,25		3
Célite 1350	270	0,89	3,12		10
W 1300	270	1,12	3,21		10
Sterchamol 1300	130	0,84	2,34		3
Alumine 1800	125	4,4	2,2		0,8

titative de solutés susceptibles d'être adsorbés de manière spécifique. Ceci peut être obtenu grâce à des supports siliceux dont un chauffage à haute température a modifié les propriétés texturales.

Naturellement, il est souhaitable d'utiliser des supports dont l'activité de surface soit aussi faible que possible, et c'est pourquoi il est intéressant de pouvoir s'adresser ou bien à des supports dénués d'activité spécifique comme le graphite ou bien à des supports désactivés au moins en partie par un moyen chimique (traitement à l'HMDS ou au DMCS). Mais le graphite produit une légère traînée avec les paraffines et les supports siliceux traités à l'HMDS ou au DMCS restent moins aptes à la séparation analytique d'amines ou d'alcools que les supports siliceux chauffés. Aussi, chaque problème d'analyse chromatographique nécessite-t-il le choix d'un support approprié, sans qu'il soit possible de faire appel, universellement, à un support unique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - GIDDINGS

(1) - J. C. GIDDINGS et R. A. KELLER

Chromatographie Ed. E. HEFTMANN, Reinhold New York 1961 p. 92

(2) - R. STASZEWSKI et J. JANAK

Collection Czechoslov Chem. Commun. 27, (1962) 532-545

(3) - J. C. GIDDINGS

Anal. Chem. 34, (1962), 458

(4) W. J. BAKER, E. H. LEE et R. F. WALL

"Gas Chromatography" Second symposium, Juin 1959

Academic Press ed. (1961) - 21, 32.

Résumé

En chromatographie gaz-liquide, la séparation des constituants des mélanges à analyser dépend de deux propriétés : l'efficacité de la colonne et l'absence d'interactions parasites provenant principalement des supports.

Ces interactions étant peu étudiées, nous nous sommes proposé d'examiner quelles doivent être les caractéristiques d'un support convenable en chromatographie gaz-liquide, en particulier dans le cas de l'analyse de composés tels que les alcools et les amines.

Après avoir rappelé brièvement quelques éléments de théorie, nous avons passé en revue les différentes manifestations des interactions solutés-supports dans le cas des supports siliceux usuels et essayé de définir une classification des solutés en accord avec ces interactions.

Une étude préliminaire des supports siliceux commerciaux nous avait permis de mettre en évidence l'importance d'une faible surface par unité de volume dans l'analyse des solutés spécifiques, mais sans réussir à supprimer complètement la traînée des pics chromatographiques ni les anomalies dans les dosages.

Afin d'améliorer ces supports nous avons eu l'idée de les modifier par traitement thermique au-dessus de 1000° C. Nous obtenons des matériaux de surface et de volume poreux en forte diminution. La chromatographie est effectuée à 62° C en utilisant le squalane comme phase stationnaire. Nous constatons dans tous les cas une amélioration très sensible des chromatogrammes des solutés spécifiques, cette amélioration étant malheureusement accompagnée d'une assez forte chute d'efficacité.

La comparaison des traitements thermiques et de désactivation à l'hexaméthylcyclotrisilane (H M D S) fait ressortir l'avantage du traitement H M D S pour l'analyse des solutés moyennement spécifiques en raison de sa plus grande efficacité et l'intérêt du chauffage dans l'analyse de faibles quantités de solutés très spécifiques.

Une gamme d'alumines obtenue par calcination d'une alumine activée pure nous a permis de mettre en relief l'importance des phénomènes d'adsorption

en chromatographie de partage.

L'alumine calcinée entre 1250° et 1700° paraît être un support de chromatographie gaz-liquide remarquable pour l'analyse des hydrocarbures en raison de la bonne efficacité qu'elle présente. Les résultats obtenus pour l'analyse des solutés spécifiques sont notablement inférieurs à ceux obtenus sur supports siliceux classiques. Ceci peut s'expliquer par l'importance de sa surface par unité de volume même après traitement thermique.

Il était intéressant de comparer ces résultats avec ceux qu'on obtient en utilisant comme support un solide non spécifique : le graphite. Ce matériau semble très intéressant pour l'analyse des solutés spécifiques, mais on doit regretter la faible efficacité obtenue avec les échantillons dont nous avons pu disposer et due vraisemblablement à leur trop faible volume poreux allié à une surface importante par unité de volume.

Nous avons proposé deux séries de tests pour caractériser les supports : d'une part la détermination de la volatilité relative du couple benzène-hexane dans le cas général et du couple butylamine-diéthylamine suivant l'activité du support,

d'autre part la détermination d'un "facteur d'adsorption" qui traduit l'aptitude du support à l'analyse d'un mélange d'amines.

Nous avons confirmé qu'il existait une relation entre la surface totale par colonne et l'adsorption des solutés spécifiques et nous avons complété le classement déjà avancé pour les supports n'ayant pas subi de traitement thermique.

L'activité par unité de surface est du même ordre de grandeur pour tous les supports siliceux étudiés qu'ils aient fait l'objet d'une calcination ou non. Elle est plus faible pour les supports traités à l'HMDS et surtout pour les graphites.

Les courbes isothermes d'efficacité en fonction de la vitesse du gaz porteur (courbes de Van Deemter) ont été déterminées pour certaines colonnes remplies de ces solides imprégnés.

Mais l'équation de Van Deemter ne permet pas de dégager nettement les caractéristiques texturales que doit posséder un support. La comparaison de plus de vingt échantillons conduit à penser qu'en vue d'obtenir une bonne efficacité, un support doit présenter une distribution étroite de pores, une surface assez importante par unité de volume et un certain volume poreux.

Par contre une analyse convenable des solutés spécifiques, sans traînée des pics, réclame une surface par unité de volume aussi faible que possible.

Il semble donc que le choix d'un support constitue un compromis, fonction de la nature des échantillons à analyser : il peut être préférable d'utiliser un support permettant d'obtenir des colonnes moins efficaces, mais mieux adaptées à l'analyse des solutés spécifiques.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	11
I - INTRODUCTION	13
II - RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS THEORIQUES RELATIVES A LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.	
1 - Définition des grandeurs de rétention	15
2 - Définition du coefficient de partage	17
3 - Eléments de théorie	18
31 - Théorie des plateaux	18
32 - Limite de validité de la théorie des plateaux	19
33 - Théorie cinétique	19
34 - Conclusion	21
III - LES INTERACTIONS EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE.	
1 - Adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire	23
2 - Manifestation des interactions solutés-soutports dans le cas des supports siliceux usuels	24
21 - Trafnée de certains pics	24
22 - Variation des volumes de rétention en fonction du pourcentage de phase stationnaire	25
23 - Anomalie quantitative	29
3 - Classification des solutés et des soutports	29
31 - Nature des diverses interactions en chromatographie	29
32 - Les solutés	30
33 - Le support	32
34 - Interactions spécifiques et liaison hydrogène	33
IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
1 - Etude chromatographique des soutports imprégnés	37
2 - Etude chromatographique des soutports nus	38
3 - Etude texturale	40
4 - Modification de la texture des soutports	41
V - MODIFICATION DES SOUTPORTS SILICEUX	
1 - Recouvrement des sites actifs	43
2 - Désactivation par voie chimique	45
21 - Traitement, au diméthylchlorosilane	45
22 - Traitement à l'hexaméthylsilazane	46
3 - Elimination des sites actifs	46
31 - Traitements acides	47
32 - Traitement alcalin	48
33 - Modification de la surface spécifique par lavage acide ou alcalin	48
34 - Influence des lavages sur les séparations chromatographiques	49
4 - Désactivation par voie thermique	49
41 - Amélioration de la Brique C 22	49
42 - Amélioration du Sterchamol	53
43 - Amélioration de la Céliste 545	58
44 - Conclusion	64
5 - Comparaison du traitement thermique et du traitement à l'H. M. D. S.	66
51 - Cas du Chromosorb P.	66
52 - Cas du Chromosorb W.	69
6 - Expression quantitative sommaire de l'influence des traitements	72
7 - Annexe : La Brique Li 23 comme support de chromatographie gaz-liquide	74

VI - L' ALUMINE

1 - Origine des produits étudiés	81
2 - Composition chimique	82
3 - Traitements thermiques	82
4 - Surface spécifique	82
5 - Porosité	83
6 - Mise en évidence du caractère spécifique de l'alumine	84
7 - Comportement chromatographique	85
71 - Etude sur Alumine nue	85
72 - Comparaison du volume de rétention corrigé et de la surface spécifique d' Alumine nue	88
73 - Etude sur Alumine imprégnée	89

VII- LE GRAPHITE

1 - Préparation et origines des échantillons étudiés	97
2 - Etude texturale	98
21 - Surface spécifique	98
22 - Porosité	98
23 - Comparaison avec la texture des supports siliceux classiques	100
3 - Mise en évidence du caractère non spécifique du graphite	100
4 - Le graphite comme support de chromatographie gaz-liquide	102
41 - Influence du pourcentage d'imprégnation sur le caractère non spécifique du graphite	102
42 - Résultats chromatographiques	105
5 - Conclusion	109

VIII-DISCUSSION

1 - Comparaison de l'aptitude des supports à l'analyse des solutés spécifiques	111
2 - L'efficacité des colonnes de chromatographie gaz-liquide	115
21 - Conversion du débit en vitesse linéaire du gaz vecteur	115
22 - Détermination des coefficients de l'équation de Van Deemter	116
23 - Variation de A et B	118
24 - Variation du facteur C	118
25 - Etude du facteur C	119
26 - Etude de e_f	120
3 - Conclusion	122

RESUME	127
--------------	-----

DEUXIEME THESE

ANALYSE NON DISPERSIVE EN SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X.

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
Ch. EYRAUD
J. ROBIN
P. CHOVIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 8 Juillet 1965

LE RECTEUR,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

Éditions F.O.T.
LYON
1965

